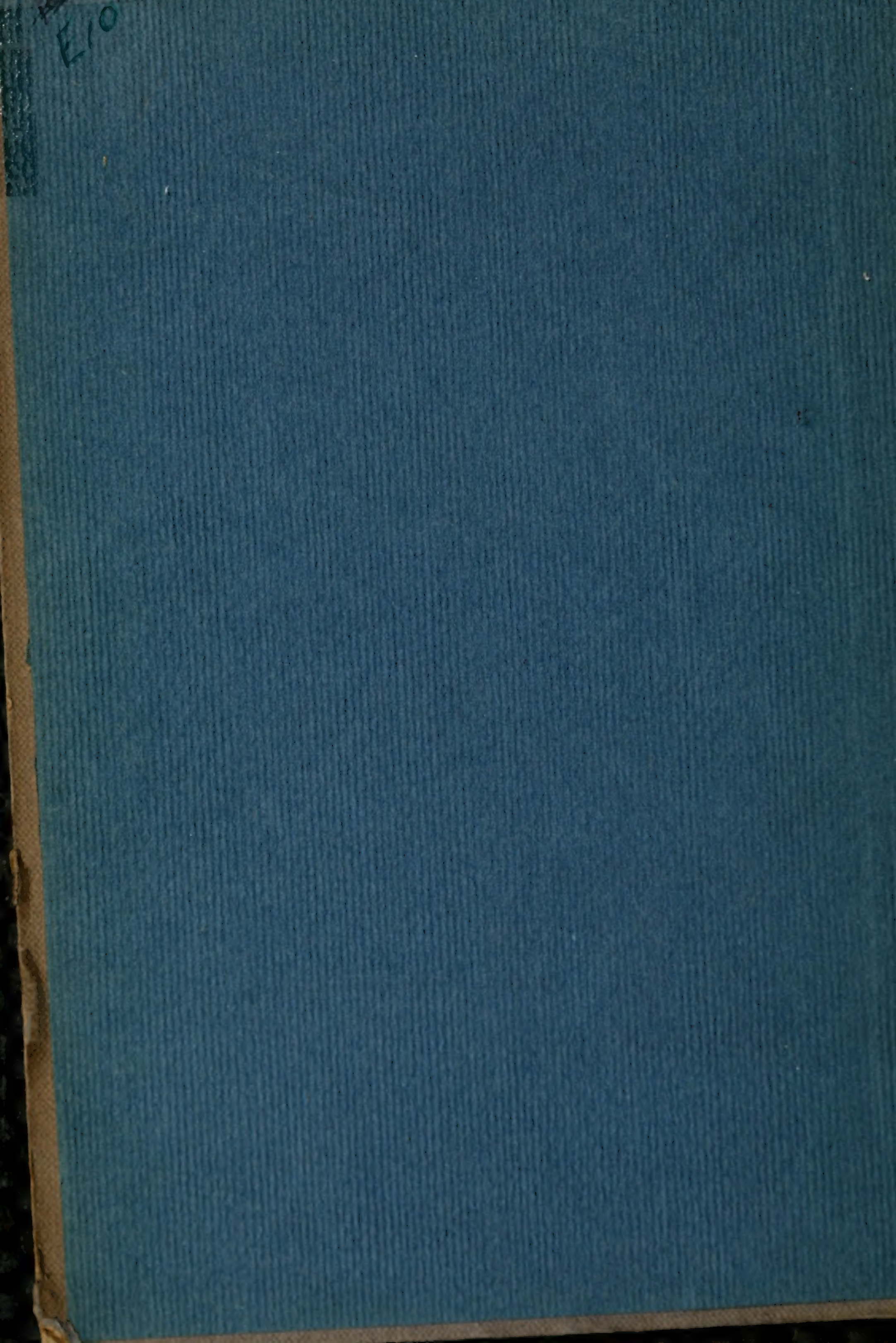
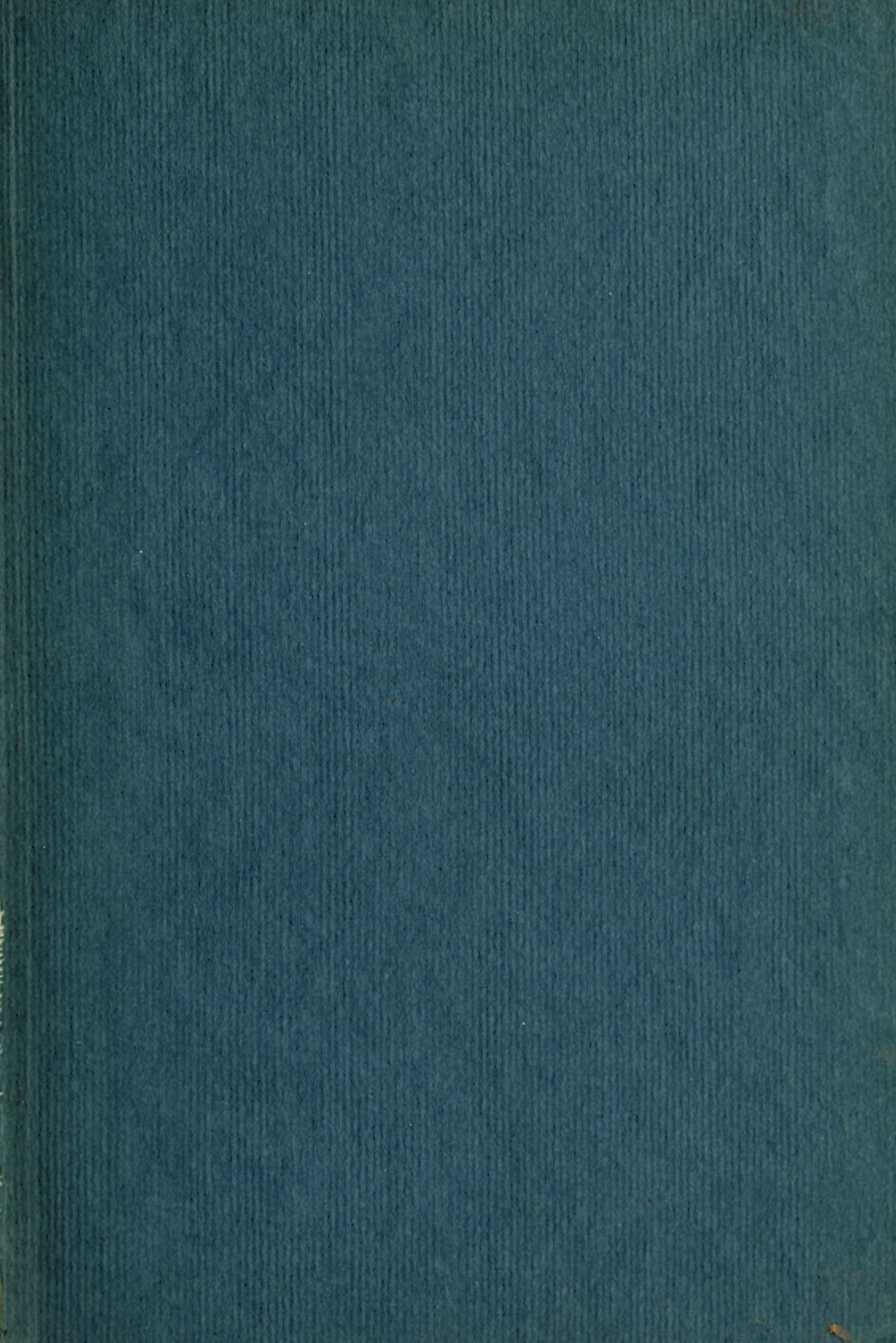
G. Zerr u. R. Rü

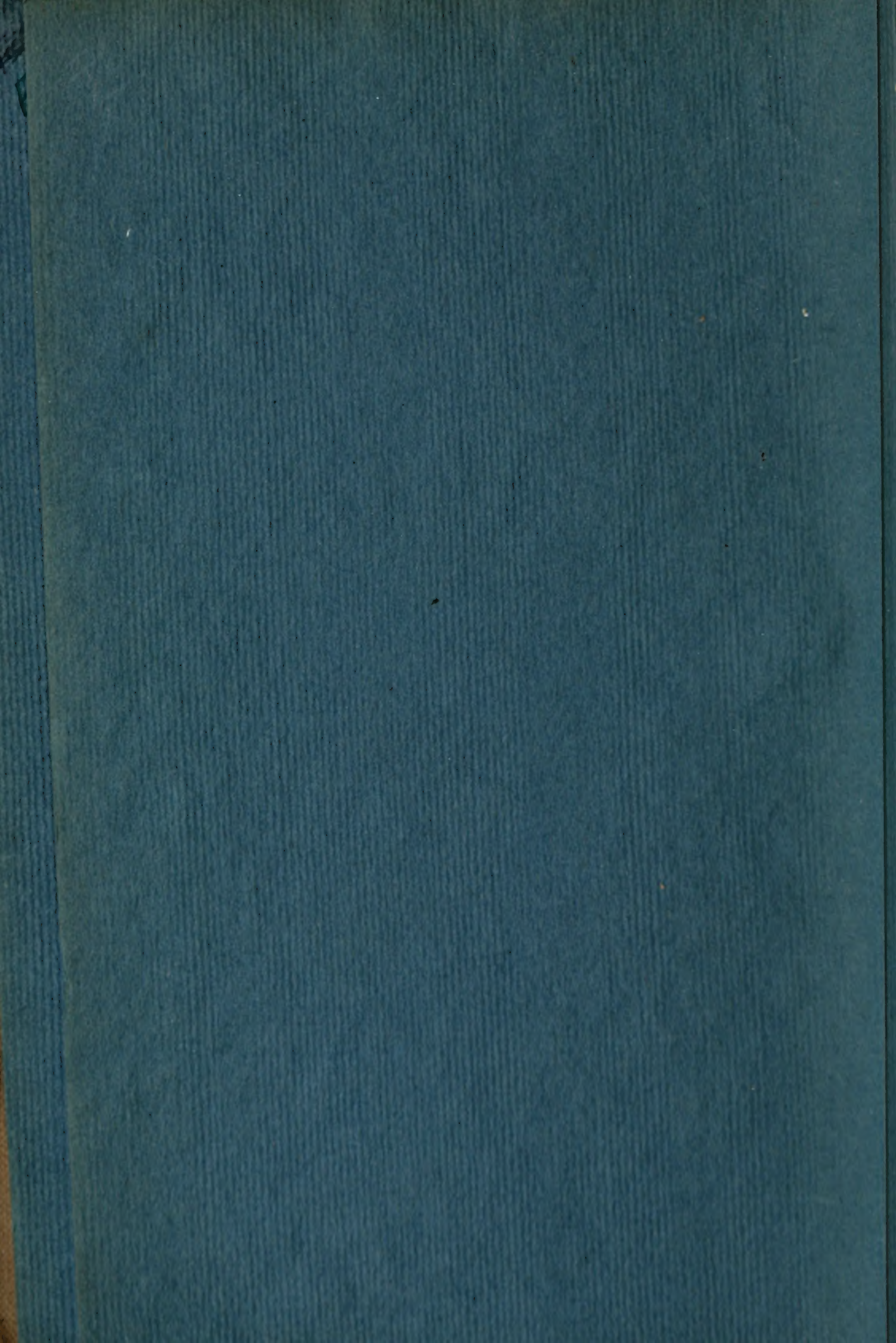
Handbuch der Farbenfabrikation



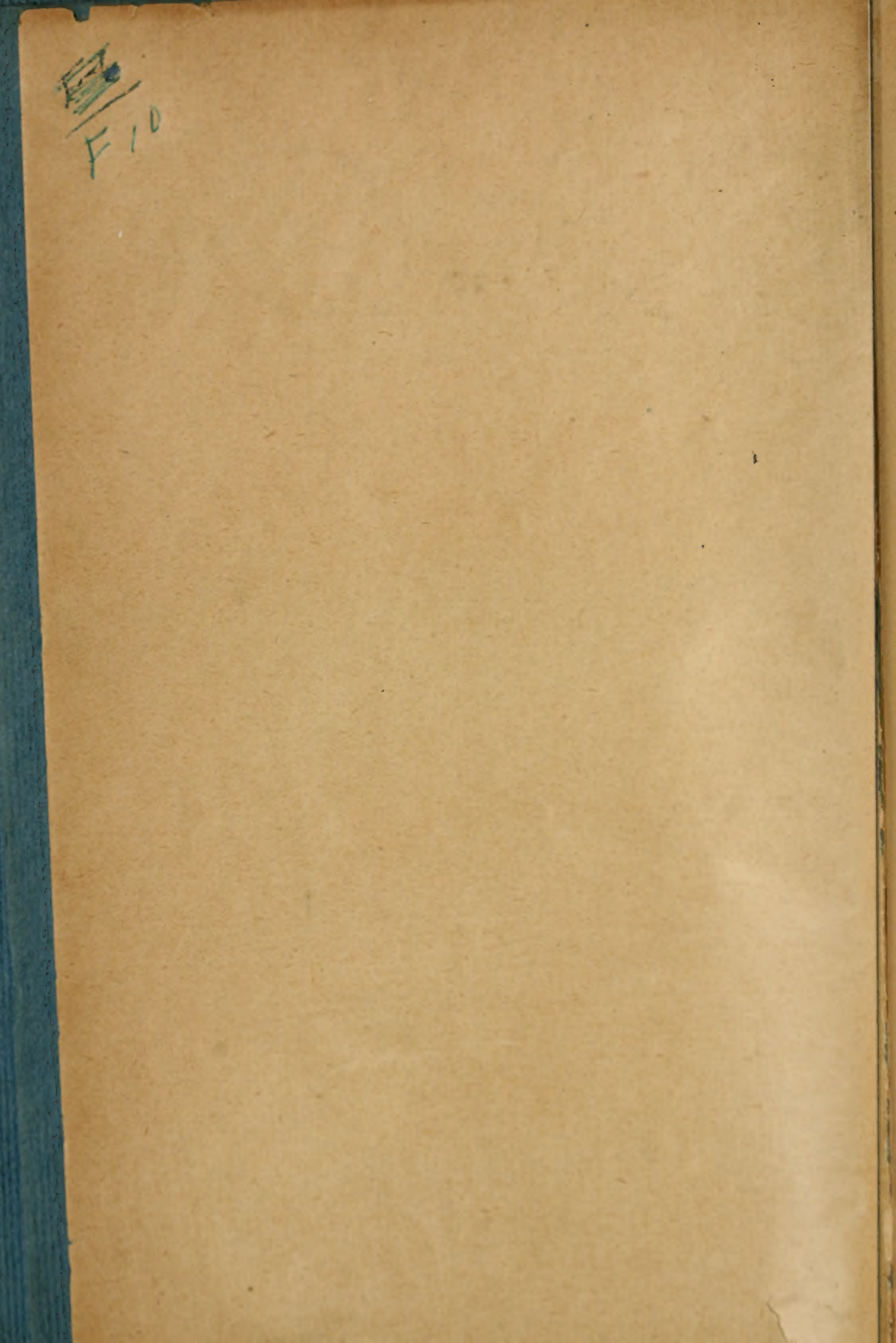
Union Deutsche Verlagsgesellschaft
Zweigniederlassung Berlin







Handbuch der Farbenfabrikation.



Handbuch
der
Farbenfabrikation.

Lehrbuch
der Fabrikation, Untersuchung und Verwendung
aller in der Praxis vorkommenden Körperfarben.

Von

Georg Zerr und **Dr. R. Rübencamp.**

Mit zahlreichen Abbildungen und Tabellen.

Dritte neubearbeitete und vermehrte Auflage.

BERLIN 1922.
UNION DEUTSCHE VERLAGSGESELLSCHAFT
ZWEIGNIEDERLASSUNG BERLIN.

Ohlenrothsche Buchdruckerei
Georg Richters
Erfurt

Vorwort.

Das nun in dritter Auflage vorliegende Handbuch hat in der Anordnung des Stoffes gegen die vorige Ausgabe keine Änderung erfahren. In allen Abschnitten machten sich aber Nachträge und Erweiterungen und damit Umarbeitungen von mehr oder minder großem Umfange nötig. Wir haben uns daher veranlaßt gesehen, das der Herstellung der künstlichen Farbstoffe vorangestellte, ohnehin etwas weit ausgesponnene Kapitel, welches die Rohmaterialien behandelt, in nicht unerheblicher Weise zu kürzen, um den Umfang des Buches nicht in ungebührlicher Weise anwachsen zu lassen. Man wird in dieser Kürzung kaum einen Nachteil erblicken, da dem Leser mannigfaches Schrifttum zur Verfügung steht, das den gleichen Gegenstand in ausführlichster Weise darstellt.

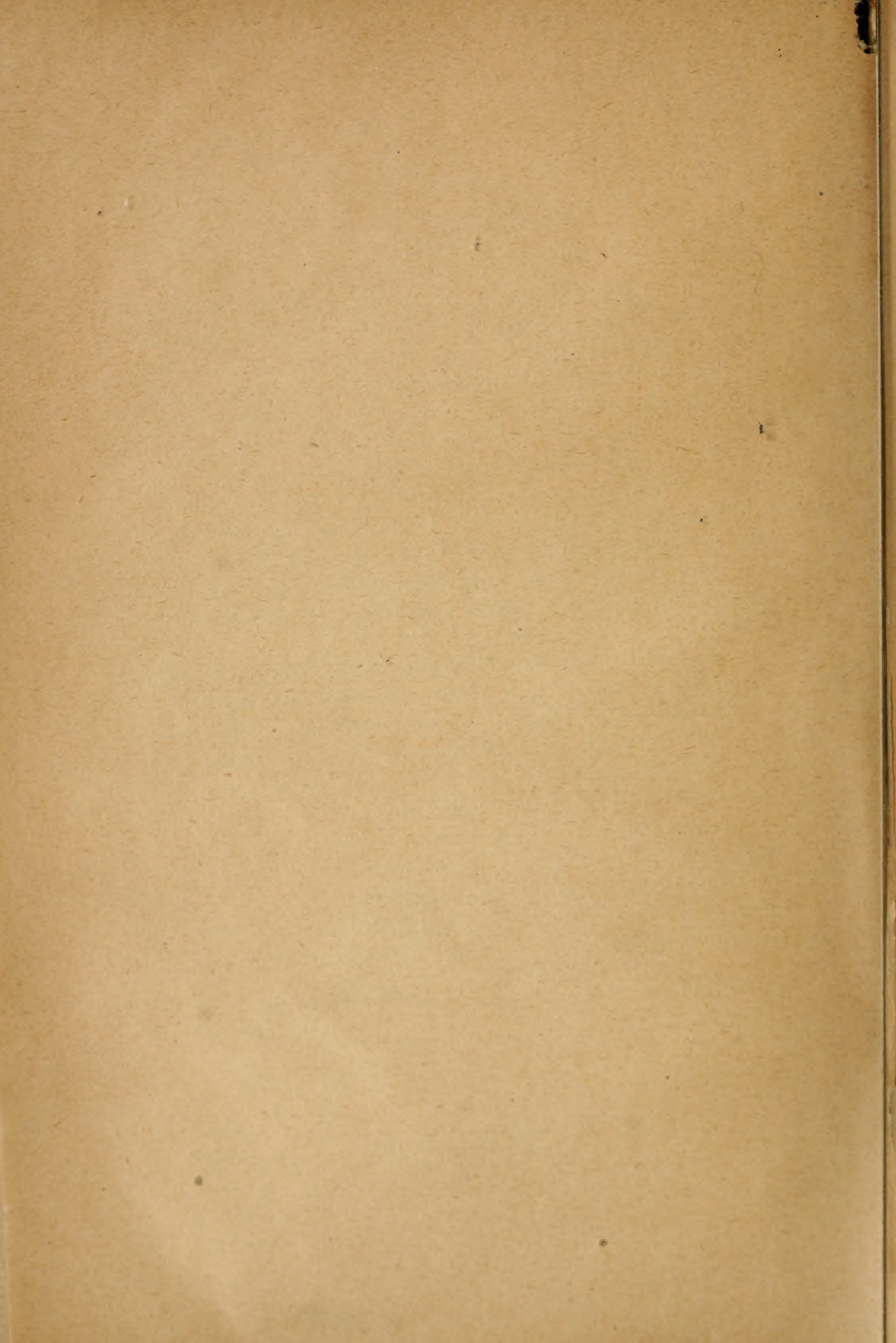
Wir sind bestrebt gewesen, alle wichtigen Neuerrungenschaften der letzten Jahre, soweit sie in einem allgemein unterrichtenden Handbuche Platz finden müssen, aufzunehmen und hoffen, damit das Buch in technischer und wissenschaftlicher Beziehung auf zeitgemäße Höhe gebracht und soweit vervollständigt zu haben, daß es seiner Aufgabe, dem Farbentechniker ein zuverlässiger Ratgeber zu sein, auch in Zukunft gerecht werden kann.

Möge die neue Auflage in der Fachwelt die gleiche freundliche Aufnahme finden wie ihre Vorgängerinnen.

Herrn Otto Herzog in Dresden sei auch an dieser Stelle gedankt für seine wirksame Unterstützung beim Lesen der Korrekturen.

Im November 1921.

Die Verfasser.



Inhaltsverzeichnis.

Zweiter Teil.

DRITTER ABSCHNITT.

Die künstlichen Körperfarben.

A. Die künstlichen anorganischen Körperfarben (Mineralfarben).

Erster Teil.

Seite

Zweiter Teil.

Die Fabrikation der künstlichen Mineralfarben.

Dritter Teil.

Schwärzen und Ruße.

B. **Die Farblacke.**

Erster Teil.

Zweiter Teil.

VIERTER ABSCHNITT.



Einleitung.

Die Farbenindustrie hat in den letzten Jahrzehnten einen außerordentlich hohen Aufschwung genommen. Neben der Fabrikation der Farblacke ist hauptsächlich diejenige der künstlichen Mineralfarben mehr und mehr der Gegenstand wissenschaftlicher, fachmännischer Arbeit geworden. Während die letztere Fabrikation noch bis in die Siebzigerjahre vorwiegend von nur wenig chemisch gebildeten Fachmännern — um nicht zu sagen Laien — ausgeübt und beaufsichtigt wurde, finden wir heute in allen einigermaßen bedeutenden Unternehmungen dieses Industriezweiges fast ausschließlich theoretisch und praktisch geschulte Chemiker als Betriebsleiter tätig, und diesem Umstande ist es zu verdanken, daß gegenwärtig ganz erhebliche Fortschritte auf diesem Gebiete zu verzeichnen sind. Daneben hat sich im Laufe der Zeit eine umfangreiche und zum Teil gediegene Fachliteratur herausgebildet, die nicht unwesentlich an den erfreulichen Fortschritten mitgearbeitet hat. Wenn auch die regelmäßig erscheinenden Fachzeitungen ein sehr umfangreiches Material veröffentlichen und ein gewisses System in ihren Bestrebungen nicht zu verkennen ist, indem es für die verschiedenen Zweige der Farbenfabrikation und Farbenverwendung besondere Zeitschriften gibt, so hatte sich doch das Bedürfnis nach einem Handbuche der gesamten Farbenfabrikation geltend gemacht, welches den so stark angewachsenen Stoff auf Grund des heutigen wissenschaftlich-technischen Standes in übersichtlicher und zusammenhängender Weise, das Notwendige von dem Überflüssigen und Überholten trennend, behandelt und als ergänzender und berichtigender Ersatz für die älteren, die Farbenindustrie behandelnden Werke dienen kann.

Wenn es die Verfasser des vorliegenden Werkes unternommen haben, diesem Bedürfnis abzuhelfen, so waren sie sich der schwierigen Aufgabe, die ihnen dadurch erstand, sehr wohl bewußt, denn die Ansprüche, welche man an ein derartiges Werk zu stellen berechtigt ist, sind sehr vielseitiger Natur. Einmal soll es dem gebildeten Chemiker, gleichgültig ob Anfänger oder bereits praktisch erfahrener Fachmann, als Nachschlagebuch dienen, aus dem er sich nutzbringenden Rat holen kann, anderseits muß es aber auch den Bedürfnissen der wenig oder gar nicht theoretisch gebildeten, also ausschließlich praktisch in der Fabrikation erzogenen Fachleute, ferner auch den sich mit Farben befassenden Kaufleuten insofern genügen, als es auch die von dieser Seite gewünschten Unterweisungen und Aufklärungen in

einer Weise zu geben hat, die diesem Kreise von Beteiligten leicht faßlich und für ihre Praxis verwertbar ist. Außerdem ist bei der vielseitigen Verwendung der Körperfarben in der Technik die Anzahl der Verbraucher naturgemäß eine sehr große, und wenn man die Tatsache in Betracht zieht, daß eine erfolgreiche und nutzbringende Anwendung der Farben nur bei gründlichster Kenntnis ihrer Eigenschaften denkbar ist, so mußte es weiter im Rahmen der Aufgabe der Verfasser liegen, auch den verschiedenen Verbrauchern Ratschläge zu bieten, welche deren Arbeiten vereinfachen und erleichtern können.

So will denn das vorliegende Buch in erster Linie dem rein praktischen Bedürfnis dienen. Es erhebt nicht den Anspruch, als umfassendes ausführliches Kompendium der Farbenfabrikation zu gelten. Es bringt nicht den Nachweis über alle die zahllosen, im Laufe der Jahre in unserer Industrie erteilten Patente, und berichtet nicht über alle und jede Vorschläge und Versuche, welche von seiten der Farbenchemiker zur Vereinfachung und Verbesserung der Fabrikation ausgegangen sind. Es vermeidet dadurch die Beschwerung mit einem Ballast, der keiner praktischen Verwendung fähig ist. Dagegen sollen die in der Praxis verwerteten Materialien und die in Übung befindlichen Methoden so eingehend und ausführlich behandelt werden, daß der fachmännische Leser, oder der, welcher sich in die Farbenfabrikation einzuführen im Begriffe steht, brauchbare Unterweisung und zuverlässige Beratung in diesen Blättern findet.

Bevor in den eigentlichen Gegenstand des vorliegenden Werkes eingetreten wird, empfiehlt es sich für die Anfänger und bereits weiter fortgeschrittene Praktiker, welche noch nicht dasjenige Maß chemischer Vorkenntnisse besitzen, ohne das nun einmal ein volles Verständnis der folgenden Abhandlungen kaum möglich ist, einige allgemeine Betrachtungen vorauszuschicken, die auch dem intelligenteren Laien die Möglichkeit bieten, den späteren Ausführungen ohne besondere Schwierigkeiten zu folgen. —

Mit dem Worte Farbe verbinden wir im Deutschen mehr als einen Begriff. Es dient uns nicht nur zur Bezeichnung des konkreten Stoffes, den wir als Färbemittel verwenden; auch die äußere Erscheinung, welche das Färbemittel bei dem damit gefärbten Körper hervorruft, oder in der sich die an sich schon gefärbten Körper darbieten, also die rein physikalische Erscheinung, wird als Farbe bezeichnet. Die verschiedenen Begriffe, die der Engländer z. B. durch die Worte colour, paint und pigment, der Franzose durch couleur, teinture und pigment genau unterscheidet, haben im Deutschen nur die eine Bezeichnung mit dem Worte Farbe. In diesen Blättern wollen wir uns nur mit den Farben im praktischen Sinne beschäftigen, also dem Material, das Kunst, Industrie und Technik verwenden, und das in der so bedeutenden Farbenindustrie ein Heer von Menschen — vom gelehrten Professor, vom Chemiker und

Ingenieur an bis zum einfachen Tagelöhner herab — mit Kopf- und Handarbeit beschäftigt.

Die Herstellung von färbenden Substanzen kann wohl als einer der urkundlich nachweisbar ältesten Zweige industrieller Tätigkeit angesehen werden, denn uralt ist der Gebrauch der Farben, und zahlreich sind die wohlerhaltenen Zeugen, die uns in Gestalt alter Kunstwerke und Baudenkmäler von der Verwendung von Farben in historischer und vorhistorischer Zeit berichten. Man verstand nicht nur die Herstellung der Farben, man kannte auch den Färbeprozeß, wofür die altägyptischen Wandgemälde zeugen, die uns die dargestellten Personen in buntfarbigen Gewändern vorführen. Neben den Ägyptern haben die Chinesen, Phönizier und Griechen schon im frühesten Altertum die Kunst der Farbenbereitung und -verwendung gepflegt, und im Laufe der Jahrhunderte und Jahrtausende hat dann diese Fertigkeit eine immer weitere Ausgestaltung erfahren. In nicht allzu lange hinter uns liegender Zeit sind es besonders die Alchimisten gewesen, deren auf die Erzeugung von Gold gerichtete Tätigkeit auch für die Farbenindustrie direkt und indirekt außerordentlich fruchtbar gewesen ist. Direkt, indem die Versuche und Umsetzungen mit Metallen und mineralischen Stoffen eine ganze Reihe von Verbindungen ergaben, welche als Farbstoffe oder Körperfarben an sich brauchbar waren und zum Teil noch heute Verwendung finden; indirekt, indem das Streben und Wirken der Alchimisten ja die chemische Wissenschaft begründet hat, auf der die moderne Farbenindustrie ganz ausschließlich aufgebaut ist.

Bis zur Entdeckung Amerikas waren es besonders die Italiener, welche die Färberei betrieben und die dazu nötigen Stoffe herstellten. Später ging dann der Welthandel an die Spanier, Portugiesen und Niederländer über, und wenn sich auch die Färbekunst weiter entwickelte, so machte sie doch zunächst in Frankreich, England und Deutschland nur geringe oder gar keine Fortschritte. Der Grund hierfür lag darin, daß die in diesen Ländern bestehenden Innungen ihren Mitgliedern ganz bestimmte einheimische Farbmaterialien und auch die zur Anwendung zu bringenden Färbeverfahren vorschrieben. Politische Gründe waren es ferner, wenn z. B. der Gebrauch des Indigos und des Blauholzes verboten wurde, so in England, in Deutschland (1594 auf dem Regensburger Reichstage), in Frankreich (1609), wodurch allerdings der Waidbau in diesen Ländern erhalten blieb[1].

Das erste umfassende Werk über die Färbekunst erschien in England 1605. Es behandelte so ziemlich das ganze damals bekannte Material; Waid, Indigo, Krapp, Erlenrinde, Safflor, Ginster, Galläpfel, Orseille, Kermes, Blau-, Gelb- und Rotholz, Cochenille usw. Das 17. und 18. Jahrhundert endlich bedeuten für die Färbekunst und für die Entwicklung der Farbenindustrie eine Periode ungeahnten

[1] Über die Herstellung von Farben im Mittelalter Farbe und Lack 1919.

Aufschwunges. 1690 veröffentlichte der holländische Chemiker Drebbel eine rationelle Verarbeitung der Cochenille, Diesbach in Berlin stellte 1704 zuerst Berlinerblau her, Scheele 1742—1786 bereitete die nach ihm benannte grüne Kupferfarbe (Scheelesches Grün) und Guimet in Lyon fabrizierte seit 1826 künstliches Ultramarin als Geheimnis, während Gmelin 1828 dessen fabrikmäßige Darstellung lehrte.

Von den künstlichen organischen Farbstoffen ist die Pikrinsäure der älteste; 1845 empfahl Guinon diesen damals schon bekannten Körper für die Färberei. Die Pikrinsäure ist ein Oxydationsprodukt des Phenols, einer Verbindung, die aus dem Steinkohlenteer gewonnen wird. Schon 1835 hatte Runge das Anilin ebenfalls im Steinkohlenteer gefunden, vorher Faraday 1823 das Benzol, und damit war der Anfang für die im Laufe der Jahre so ungeheuer wichtig gewordene Teerfarbenindustrie gegeben, die 1856 mit der Darstellung des Perkinsschen Violetts einsetzte. Geschichtliches über Mal- und Anstrichfarben hat Antony veröffentlicht in Farb.-Ztg. 1920/1.

Wir kennen eine große Anzahl chemischer Verbindungen, welchen eine ganz bestimmte charakteristische Färbung zukommt, und zwar treten diese Färbungen meistens erst mit dem Entstehen der Verbindung auf und verschwinden wieder, wenn die Verbindung zerstört oder in ihre Bestandteile zerlegt wird. Es ist vor dem Zustandekommen dieser Verbindungen sehr oft nicht einmal der Fall, daß ein oder mehrere Bestandteile auch nur annähernd eine ähnliche Färbung zeigen wie das Produkt, welches durch ihre Vereinigung entsteht. So gibt z. B. die Verbindung von Quecksilber mit Schwefel den prächtig rotgefärbten Zinnober, obgleich weder das eine noch das andere Element an diese Färbung erinnert. Ebenso gewinnt man das bekannte Ultramarinblau aus Stoffen, von denen kein einziger eine blaue Färbung aufweist. Viele Stoffe dagegen besitzen aber auch schon, teilweise wenigstens, jene Färbung, welche dem aus ihrer Verbindung entstehenden Körper zukommt, z. B. die rötliche Färbung des chromsauren Kalis, aus welchem chromsaures Blei — Chromorange — gewonnen wird; die blaue Färbung des Kupfervitriols, welcher zur Herstellung des Bremerblaus dient usw. Die genannten charakteristisch gefärbten Verbindungen können erfahrungsgemäß nicht in der gleichen Zusammensetzung auftreten, ohne die ihnen eigene Färbung zu zeigen, und ihre färbende Substanz läßt sich nicht abscheiden — sie sind substantiell als Farben zu betrachten.

Diese substantiellen Farben können mit anderen Stoffen (Substraten), die weiß im technischen Sinne, d. h. farblos in wissenschaftlichem Sinne sind, in beliebigen Verhältnissen gemischt werden und teilen dann diesen Stoffen ihre eigene Färbung mit, sie bilden in der entstandenen Mischung die färbende Substanz, die sich auf irgend-

eine Art von den unter Umständen unverändert gebliebenen Substraten wieder trennen läßt.

Als derartig gefärbte Mischungen sind die meisten in der Natur vorkommenden Farbkörper aufzufassen, die in der Technik unter dem Namen natürliche Mineralfarben oder Erdfarben eine vielseitige Anwendung finden. Im wesentlichen aus ungefärbten Salzen (Ton, kohlensaurem Kalk, schwefelsaurem Baryt usw.) bestehend, verdanken sie ihr Aussehen größeren oder geringeren Beimischungen von Eisen-, Mangan-, Kupfer- oder Chromverbindungen, welche somit Farben in des Wortes eigentlichster Bedeutung sind. Im Gegensatze hierzu kann von einem färbenden Prinzipe bei den reinen künstlichen anorganischen Körperfarben (Mineralfarben) nicht die Rede sein, denn sie sind chemische Verbindungen, denen als solchen ihre Färbungen als besondere, ausgeprägte Eigenschaften zukommen.

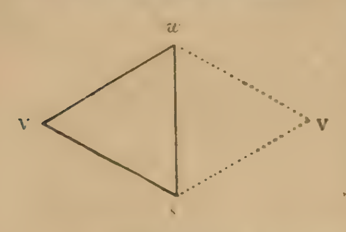
Um ein Gebiet wissenschaftlich und technisch ausführlich und erschöpfend behandeln und überblicken zu können, ist es notwendig, auf systematischem Wege vorzugehen. Wenn man aber an eine systematische Gliederung des Gebietes der Farben herantritt, so begegnet man großen Schwierigkeiten, weil das Ineinandergreifen und Übergehen der chemischen und physikalischen Eigenschaften der Farben in sehr vielen Fällen eine scharfe Trennung und Abgrenzung nicht zuläßt.

Auf Grund seiner Forschungen hat Prof. Dr. Wilhelm Ostwald eine neue Farbenlehre aufgebaut, vermöge deren es möglich geworden ist, im wissenschaftlich-optischen Sinne eine Ordnung und Systematisierung der Farbentöne, ihre Normung und zweifellose Bezeichnung vorzunehmen, ohne daß man von einem aufbewahrten Muster abhängig ist. Ostwald hat das ganze Gebiet der Farbtöne (Farben im physikalischen Sinne) unter die Herrschaft von Maß und Zahl gebracht. Die geschlossen in sich zurücklaufende stetige Reihe der reinen bunten Farben des Spektrums wird zu einem hundertteiligen Farbkreis gewandelt. Beginnend mit Schwefelgelb 00, folgen Kreß (= Orange), Rot (Zinnoberrot bei 25), Veil (= Violet), Ublau (bei 50), Eisblau, Seegrün (bei 75), Laubgrün. Diese acht Grundtönungen werden auf einem für praktische Zwecke eingeschränkten Farbenkreis je in Gruppen von drei Untertönungen (welche den Übergang zur Nachbartönung bilden) eingeteilt und es entsteht so ein 24teiliger Farbenkreis, der im allgemeinen für technische und praktische Zwecke ausreicht.

Die unbunten Farben Schwarz und Weiß kann man zu einer stetigen Reihe von Graufarben mischen, welche in dem reinen Weiß und dem tiefen Schwarz ihre beiden Endpunkte hat. Mischt man reine Farben mit Schwarz oder Weiß in unterschiedenen Verhältnissen, so erhält man die Reihen der dunkelklaren und hellklaren Farben; und wenn man die reinen Farben mit Grautönen

mischt, von denen Ostwald eine achtstufige Reihe festgelegt hat, so erhält man die Reihen der **trüben Farben**.

Diese Mischungsverhältnisse werden zur Veranschaulichung auf ein gleichseitiges Dreieck aufgetragen, dessen Ecken mit v = reiner Farbe (Vollfarbe), w = Weiß, s = Schwarz bezeichnet sind. Von v ausgehend werden auf der einen Dreieckseite die Weißmischungen, auf der anderen die Schwarzmischungen in regelmäßigen Abstufungen aufgetragen. Dreht man das Dreieck um die ws-Axe um 180° herum, so erhält man einen Doppelkegel, den **Farbenkörper**.



Entsprechend der Einteilung des Farbenkreises in 24 Teile ergeben sich also 24 Farbendreiecke, die neben Schwarz und Weiß nach der von Ostwald angegebenen Einteilung je 28 Farben enthalten. Diese 24×28 bunten Farbtöne und 8 Töne der Graureihe ergeben 680 genau in ihrer Erscheinung festgelegte Farbtöne, die also als zweifellos genormt gelten können. Zwischen diese lassen sich abweichende Farbtöne immer einordnen.

Die einzelnen Mischungsverhältnisse auf der vw- und vs-Seite sind mit Buchstaben bezeichnet, die auf diese Weise gewonnenen Kennzahlen geben dann also ohne weiteres den Gehalt an reiner Farbe, Schwarz und Weiß an, z. B. 50 g c, d. h. 50 ist die reine Farbe: Ublau, g der Weißgehalt, c der Schwarzgehalt; nach diesen Angaben findet man die gewünschte Farbe auf dem Farbenkörper.

Es konnte sich hier nur darum handeln, dem Leser eine ungefähre Vorstellung zu verschaffen von der außerordentlich wichtigen und bedeutenden Errungenschaft, welche mit der Ostwaldschen Farbenlehre der Industrie und Technik, aber auch dem Kunstgewerbe und bis zu einem gewissen Grade auch der reinen Kunst zuteil geworden ist. Wer sich eingehender mit diesem Gegenstande befassen will, findet in Ostwalds die Farbenlehre behandelnden Schriften, Farbenfibel, Farbenatlas, Farbenorgel, Farbenkörper usw., welche im Verlage Unesma in Leipzig erschienen sind, alles ausführlich und gemeinverständlich niedergelegt.

Für das vorliegende Buch, welches sich mit den körperlichen Farben befaßt, konnte von der Ostwaldschen Systematisierung natürlich kein Gebrauch gemacht werden. Es ist daher wohl am richtigsten, zunächst zwei große Klassen zu unterscheiden, nämlich:

I. Körperfarben.

II. Farbstoffe.

Zu den Körperfarben rechnen wir:

a) die natürlichen anorganischen Körperfarben oder Erdfarben;

b) die künstlichen anorganischen Körperfarben oder Mineralfarben;
c) die Farblacke.

Die Gruppe der Farbstoffe zerfällt

a) in natürliche organische Farbstoffe pflanzlichen und tierischen Ursprungs;
b) in künstliche organische Farbstoffe oder Teerfarbstoffe.

Unter den natürlichen anorganischen Körperfarben verstehen wir solche, welche uns die Natur in fertigem Zustande bietet, und die im wesentlichen bergmännisch gewonnen werden. Es handelt sich also um Mineralien, und wir haben es hier vorwiegend mit dem großen Gebiete der sogenannten Erdfarben zu tun. Weitere natürliche anorganische Körperfarben, wie Zinnober, Lasurstein und manche andere Mineralfarben sind meist nicht mehr in Verwendung, weil an ihre Stelle die gleiche künstlich hergestellte Verbindung, die sich besser für die technische Verarbeitung eignet, getreten ist.

Künstliche Mineralfarben nennen wir zunächst jene anorganischen Farbkörper, welche, ursprünglich in der Natur fertig gebildet vorkommend, den Gedanken nahelegten, sie auf künstlichem Wege zu gewinnen. Durch die allmähliche Vervollkommnung der chemischen Analyse gelang es, die Bestandteile der natürlichen Mineralfarben zu ermitteln, und einmal so weit, war es zu deren künstlicher Herstellung nur noch ein Schritt. So ist es uns möglich geworden, viele einst höchst seltene und deshalb ungemein hoch im Preise stehende natürliche Körperfarben wohlfeil und in viel reinerer und lebhafterer Färbung zu gewinnen, z. B. Ultramarinblau, Bremerblau usw.

Zu den künstlichen Mineralfarben werden dann auch die nicht fertig gebildet in der Natur vorkommenden anorganischen Körperfarben gerechnet, wie Berlinerblau, Zinkgelb, Chromoxydgrün usw.

Die natürlichen organischen Farben, heute im Gegensatz zu den vorstehend besprochenen Körperfarben kurz Farbstoffe genannt, finden wir in der Pflanzen- und Tierwelt, in welcher sie teils fertig vorhanden (Cochenille, Purpurschnecke, Sepia), teils vorgebildet (Indigo, Krapp) sind.

Mit den künstlichen organischen Farben begeben wir uns auf das große und vielseitige Gebiet der Teerfarbstoffe. Während die künstlichen anorganischen Körperfarben aus chemischen Umsetzungen, Salzbildungen, Oxydationsvorgängen von Metallen und Metalloiden entstehen, werden die künstlichen organischen Farbstoffe durch umständliche chemische Behandlung aus einer Anzahl bestimmter Verbindungen gewonnen, welche aus den Destillationsprodukten der Steinkohle und neuerdings in einzelnen Fällen auch der Braunkohle und dem Petroleum abgeschieden werden. Auch diese Farbstoffe stammen also, wie die natürlichen organischen Farben,

in gewissem Sinne aus der Pflanzen- und Tierwelt, deren fossile Überreste das Ausgangsmaterial für die Darstellung bieten.

Unter der Bezeichnung Farblacke endlich fassen wir alle jene Körperfarben zusammen, die entstehen durch die Fixierung natürlicher oder künstlicher organischer Farbstoffe auf geeignete, meist ungefärbte (weiße) Körper anorganischer oder organischer Natur. Der Entstehungsvorgang beruht der Hauptsache nach auf der Überführung der in Wasser, Alkohol, Salzen oder Säuren löslichen organischen Farbstoffe in eine schwer- oder unlösliche Form, wobei das färbende Prinzip auf den indifferenten Körper übertragen wird.

In dieses System läßt sich der ganze Farbenschatz in die entsprechenden Unterabteilungen eingliedern. Wir wollen diese allgemeine Einteilung für das vorliegende Werk annehmen und die weitere Ausgestaltung des Systems für die Behandlung der einzelnen Farbenarten uns vorbehalten.

Da es sich bei der Darstellung der künstlichen Körperfarben mit wenigen Ausnahmen um einfache, meistens in glatter Weise verlaufende Umsetzungen von Salzen handelt, welche zu diesem Zwecke fast ausschließlich in ihren wässerigen Lösungen verwendet werden, so ist es in erster Linie nötig, den Begriff „Salz", wie ihn der Chemiker auffaßt, näher zu erklären.

Salz nennt der Chemiker das Produkt, welches entsteht durch die Verbindung einer Base mit einer Säure.

Der Begriff „Säure" ist in der Technik ein allgemein bekannter, dagegen ist die Bezeichnung „Base" oder „Basis" im chemischen Sinne schon häufiger unklaren Auffassungen ausgesetzt.

Alle Elemente gehen Verbindungen mit Wasserstoff und Sauerstoff ein und bilden auf diese Weise Körper, die als Oxyde bezeichnet werden, wenn nur Sauerstoff aufgenommen wurde, oder die Hydroxyde heißen, wenn Sauerstoff und Wasserstoff aufgenommen wurde. Viele dieser Hydroxyde, namentlich die aller nichtmetallischen Elemente, haben nun die Eigenschaft, sauer zu schmecken und den Lackmusfarbstoff rot zu färben, wodurch sie sich äußerlich als Säuren charakterisieren. Daneben kommt dann hauptsächlich die Fähigkeit in Betracht, den in ihnen in bestimmter Weise gebundenen Wasserstoff durch Einwirkung auf die Oxyde der metallischen Körper gegen das Metall auszuwechseln. Das metallische Oxyd oder Hydroxyd wirkt dann als Base.

Unter Basen im allgemeinen verstehen wir also Elemente oder Verbindungen, deren Eigenschaften zu denen der Säuren in einem gewissen Gegensatze stehen, die aber mit Säuren in Wechselwirkung treten können und dabei Verbindungen liefern, in denen der saure und basische Charakter mehr oder minder vollständig abhanden gekommen, gewissermaßen ausgeglichen ist, die also weder Säuren noch Basen sind, sondern eben das darstellen, was die Chemie als Salz bezeichnet.

Wenn wir metallisches Zink mit Schwefelsäure behandeln, so löst die Säure das Metall in einem bestimmten Mengenverhältnis auf. Es entsteht eine neue Verbindung, die jetzt weder den Charakter des Zinks noch denjenigen der Schwefelsäure zeigt, sondern ein Salz — schwefelsaures Zink — mit ganz bestimmten, nur ihm zukommenden Eigenschaften darstellt.

Diese selbe Verbindung erhalten wir aber auch, wenn wir Zinkweiß, eine Verbindung von metallischem Zink mit Sauerstoff, also Zinkoxyd, in analoger Weise mit Schwefelsäure behandeln. In beiden Lösungsprozessen spielt sowohl das metallische Zink, als auch das Zinkoxyd die Rolle einer „Base". Als Basen wirken Metalle, metallähnliche Körper und auch zusammengesetzte Verbindungen.

Wir teilen die Salze ein:

1. in neutrale Salze,
2. in saure Salze,
3. in basische Salze.

Neutrale Salze sind solche, in welchen der bei der Salzbildung ersetzbare Wasserstoff der betreffenden Säure vollständig durch Metall ersetzt wird.

Unter sauren Salzen verstehen wir dagegen solche, bei denen dieser Wasserstoff der Säure nur teilweise durch Metall ersetzt wurde. Sie können in vielen Fällen noch als Säure wirken.

Dagegen ist in den basischen Salzen der Charakter einer Base noch vorherrschend und tatsächlich können sie teilweise noch als Base reagieren. Sie verhalten sich also zu ihren Basen, wie die sauren Salze zu ihren Säuren. Wir können daher die basischen Salze auffassen als eine Verbindung neutraler Salze mit der gleichen ungesättigten Base, welche gesättigt in dem Salze schon vorhanden ist.

Außer den genannten drei Arten von Salzen kennen wir noch eine besondere Art, die sogenannten Doppelsalze, welche entstehen, wenn in Säuren, die mehr als ein Atom ersetzbaren Wasserstoffs enthalten, dieser durch verschiedene Basen ersetzt wird.

Wir haben bei der Erklärung der Salze von chemischen Verbindungen gesprochen und die Erfahrung lehrt, daß häufig die Begriffe Verbindung und Gemenge verwechselt werden. Wenn wir feine Eisenfeilspäne mit Schwefelblumen innig vermischen, so erhalten wir ein Pulver, das äußerlich weder dem einen noch dem anderen seiner Bestandteile gleicht, aus welchem Umstande leicht der Schluß gezogen werden könnte, daß ein ganz neuer Körper entstanden sei. Diese Annahme wäre jedoch irrig; wir haben ein mechanisches Gemenge vor uns, in welchem beide Bestandteile ihre Eigenschaften beibehalten. Mit Hilfe des Vergrößerungsglases können wir leicht feststellen, daß Eisen und Schwefel unverändert nebeneinander liegen.

Erhitzen wir dagegen das Gemisch, so zeigt sich plötzlich als Kennzeichen der eintretenden chemischen Verbindung eine leb-

hafte Feuererscheinung, welche sich bald der ganzen Masse mitteilt. Nachdem diese erkaltet ist, stellt sich uns ein Körper dar, der vollständig veränderte Eigenschaften zeigt. Er bildet eine einheitlich metallähnliche Masse, die unter dem Mikroskope weder Eisen- noch Schwefelteilchen erkennen läßt. Der Magnet, der vorher die Eisenteilchen aus dem Gemenge leicht anzog, ist jetzt ohne Einwirkung. Wir nennen den neuen, völlig veränderten Körper, erhalten durch Erhitzen des Gemenges von Eisen und Schwefel, eine chemische Verbindung des Schwefels mit dem Eisen.

Chemische Verbindungen entstehen nur bei unmittelbarer Berührung der Körper durch Verreiben, Zusammenschmelzen oder durch Einwirkung der betreffenden Körper aufeinander im gelösten Zustande, und diese letztere Art findet in vorwiegender Weise bei der Herstellung der künstlichen Körperfarben Anwendung.

Die chemische Verbindung zweier oder mehrerer Elemente miteinander geschieht nicht etwa in willkürlich gewählter Menge, sondern sie findet vielmehr nach ganz bestimmten unveränderten Gewichtsverhältnissen, die sich durch Zahlen ausdrücken lassen, statt. Diese Zahlen, welche die relativen Gewichtsmengen angeben, in denen die Elemente in die Verbindung eintreten, nennen wir die Verbindungsgewichte der Elemente.

Der Einfachheit halber ist man übereingekommen, jedem Grundstoff (Element) ein Symbol, d. i. ein bestimmtes, abgekürztes Zeichen zu geben, welches meistens in dem Anfangsbuchstaben seiner lateinischen Benennung besteht.

Durch Nebeneinanderstellen dieser Symbole erhalten wir die chemische Formel einer Verbindung.

Die Tabelle I (s. Anhang) enthält die wichtigsten Elemente, ihre Symbole und Verbindungsgewichte (Atomgewichte). Die für die Farbenfabrikation am meisten in Betracht kommenden Elemente sind mit einem * bezeichnet. In der Tabelle sind auch die Wertigkeitskoeffizienten angegeben; man bezeichnet damit die Bindekraft, welche die verschiedenen Elementaratome in ihren als gesättigt anzusehenden Wasserstoffverbindungen ausüben. Diese Wertigkeit (Valenz) ist durch römische Ziffern ausgedrückt, und es zeigt sich also, daß — unter Annahme des Wasserstoffatoms als einwertiges Normalatom — es Elemente gibt, die mehr als ein Atom Wasserstoff zu binden vermögen, also eine Bindekraft ausüben, die hinreicht, um z. B. vier Wasserstoffatome oder zwei Atome eines zweiwertigen Elementes zu binden. Als Beispiele mögen die folgenden Verbindungen dienen: Chlor und Wasserstoff sind beide einwertig, wir haben also die Verbindung HCl (= Salzsäure). Sauerstoff ist zweiwertig, es entsteht die Verbindung H_2O (= Wasser). Stickstoff als dreiwertiges Element ergibt die Verbindung NH_3 (= Ammoniak) und mit dem vierwertigen Kohlenstoff erhalten wir die Verbindung CH_4 (= Grubengas). Der zweiwertige Schwefel verbindet sich mit dem

zweiwertigen Eisen zu Schwefeleisen FeS. Es ist jedoch zu bemerken, daß ein und dasselbe Element in verschiedenen Verbindungen mit verschiedener Wertigkeit auftreten kann, worauf an dieser Stelle nicht weiter eingegangen werden soll.

Die praktische Wichtigkeit der Zahlen in Tabelle I mag zum besseren Verständnis durch ein Beispiel dargelegt werden. Bei der Verschmelzung der Eisenfeilspäne mit Schwefel müßten wir, um genau nach den Verbindungsgewichtzahlen zu arbeiten, 56 Teile der ersteren und 32 Teile der letzteren (laut Tabelle) abwiegen, um einen Überschuß des einen oder anderen Elements zu vermeiden, denn ein solcher würde von der Verbindung nicht aufgenommen werden und in der Technik einer Materialverschwendung gleichkommen. Natürlich ließe sich das Verhältnis 56 : 32 nach Belieben kürzen oder erhöhen, wie 28 : 16 = 14 : 8 = 21 : 12 = 112 : 64 usw.

Als allgemeines Auflösungs- bzw. Verdünnungsmittel für feste und flüssige Stoffe, für Salze, Säuren und Basen dient das Wasser, wobei die Temperatur, bei welcher die Auflösung vorgenommen wird, eine große Rolle spielt. In der Regel lösen sich die Körper in der gleichen Wassermenge bei höherer Temperatur leichter als bei niederer, jedoch gibt es auch Ausnahmen. Glaubersalz (kristallisiertes schwefelsaures Natrium) löst sich z. B. in heißem Wasser weniger gut als in kaltem, während die Löslichkeit des Kochsalzes bei niederer Temperatur keinen merklichen Unterschied gegen diejenige in der Hitze zeigt.

Wenn die Lösung einer Substanz bei derjenigen Temperatur, bei welcher sie hergestellt wurde, nicht mehr von dieser Substanz aufnimmt (d. h. löst), so nennen wir sie eine gesättigte Lösung. Es sind heiß und kalt gesättigte Lösungen genau zu unterscheiden, denn während eine kalt gesättigte Lösung bei höherer Temperatur oft noch erhebliche Mengen der Substanz aufzunehmen vermag, scheiden heißgesättigte Lösungen in der Regel bei sinkender Temperatur einen Teil der gelösten Salze wieder in Form von Kristallen ab.

Daraus geht hervor, daß die verschiedenen Salze zu einer bestimmten Wassermenge in einem ganz bestimmten Löslichkeitsverhältnis stehen müssen, und da gerade bei den meisten chemischen Farben die Konzentration der Lösungen, aus welchen sie niedergeschlagen werden, von größter Bedeutung ist, so fügen wir hier eine Tabelle an, welche genaue Daten über die Löslichkeit der in der Körperfarbenfabrikation vorzugsweise verwendeten Salze enthält (s. Tabelle II). Zugleich bringt diese Tabelle die wissenschaftliche und, wo zulässig, auch die Handelsbezeichnung aller jener Rohmaterialien, welche in der Farbenfabrikation Verwendung finden, ihre chemische Formel und Molekulargewichte.

Die Bezeichnung der Elemente durch die Anfangsbuchstaben ihrer lateinischen Benennung ist für die Chemie insofern von Wichtigkeit geworden, als damit die Möglichkeit gegeben ist, durch Zu-

sammenstellung dieser Symbole auch die Zusammensetzung der Verbindungen ganz genau ausdrücken zu können. In der Tabelle I finden wir z. B. für die Bezeichnung des Eisens Fe (Ferrum), für diejenige des Schwefels S (Sulfur). Wir sind mit Hilfe dieser beiden Buchstaben imstande, auch die früher schon erwähnte Verbindung dieser beiden Elemente — Schwefeleisen, symbolisch auszudrücken, indem wir beide Zeichen nebeneinander stellen: FeS.

Die Symbole der Elemente und Verbindungen drücken aber zugleich die Verbindungsgewichte der letzteren aus, und das Zeichen Fe bedeutet nicht nur das Element Eisen, sondern auch zugleich 56 Gewichtsteile Eisen, O = 16 Gewichtsteile Sauerstoff, S = 32 Gewichtsteile Schwefel usw. Wenn wir mehrere Verbindungsgewichte eines Elements ausdrücken wollen, so setzen wir die betreffende Zahl vor oder hinter das Symbol, z. B. 2 Fe = Fe_2 (oder auch Fe^2), was dann 2 × 56 Gewichtsteile dieses Elements bedeutet. Um leicht möglichen Irrtümern auszuweichen, ist man jedoch übereingekommen, bei Elementen die Zahl 2 stets hinter das Symbol (oben oder unten) zu stellen, und gilt dann der Index nur für den betreffenden Grundstoff, während man bei Verbindungen den Koeffizienten stets vor das Zeichen (die Formel) setzt, und er gilt dann für alle Elemente dieser Verbindung. Das Gesagte läßt sich am besten durch folgendes Beispiel veranschaulichen. In der Tabelle II finden wir unter den Verbindungen des Eisens, um bei diesem Element zu bleiben, Eisenoxyd durch die Formel Fe_2O_3 ausgedrückt. Das Verbindungsgewicht (Molekulargewicht) dieser Verbindung ist demnach Fe = 2 × 56, O_3 = 3 × 16; Fe_2O_3 = 112 + 48 = 160. Um eine bestimmte Anzahl dieser Verbindungsgewichte, sagen wir drei, auszudrücken, müssen wir nach obiger Regel also schreiben: 3 Fe_2O_3 oder 3 × 160 Verbindungsgewichte = 480 Gewichtsteile Eisenoxyd. Bei komplizierteren Verbindungen behelfen wir uns der leichteren Übersicht halber noch mit einer oder mehreren Klammern, z. B. 3 Verbindungsgewichte kristallisierten Kupfervitriols: 3 ($CuSO_4$ + 5 H_2O) oder 3 Verbindungsgewichte Kalialaun: 3 (K_2SO_4 + $Al_2(SO_4)_3$ + 24 aq.).

Wollten wir nach Tabelle I das Verbindungsgewicht von $CuSO_4$ + 5 H_2O finden, so müßten wir wie folgt berechnen:

$$\begin{array}{llr} Cu = & & 63 \\ S = & & 32 \\ O_4 = & 4 \times 16 = & 64 \\ & & 159 \end{array} + 5 \times \left\{ \begin{array}{ll} H_2 = 2 \times 1 \times 5 = & 10 \\ O = 16 \times 5 = & 80 \end{array} \right. \quad 90 = 249 \text{ Gwtle.}$$

Wir haben gesehen, daß sich die Elemente nur im Verhältnis ihrer Verbindungsgewichte oder deren Multipla miteinander verbinden. Wir können nun diese Tatsache auf einfache Weise erklären, indem wir annehmen, daß die Grundstoffe aus denkbar kleinsten, unteilbaren Körperchen bestehen, die wir Atome nennen, daß diese Atome bei den verschiedenen Elementen ein verschiedenes Gewicht besitzen,

und daß sich ein oder mehrere Atome des einen Elements mit einem oder mehreren Atomen des anderen Elements verbinden. Das Gewichtsverhältnis der Atome verschiedener Elemente, welche eine Verbindung eingehen, wird durch die Verbindungsgewichte oder deren Multipla ausgedrückt, weshalb wir die Verbindungsgewichte auch Atomgewichte der Elemente nennen.

Die relative Gewichtsmenge einer Verbindung — wie wir gesehen haben, also die Summe der Verbindungsgewichte der einzelnen Bestandteile — nennen wir Molekulargewicht einer Verbindung und verstehen dabei unter Molekül die kleinste Menge einer Verbindung, welche im chemischen Sinne unteilbar ist. Es besteht demnach ein Molekül Kochsalz NaCl aus einem Atom Natrium und einem Atom Chlor, und dieses Molekül kann nicht mehr weiter geteilt werden, ohne aufzuhören, Kochsalz zu sein.

In diesen Betrachtungen ist alles gesagt, was zum Verständnis der Tabellen I und II nötig zu sein scheint, so daß nun die Einführung in deren praktische Nutzanwendung, das technische Berechnen, keine Schwierigkeit machen wird.

Die beim Glühen des Gemenges aus Eisenfeilspänen und Schwefel vor sich gehende Umsetzung können wir durch folgende chemische Gleichung ausdrücken:

Fe	+	S	=	FeS
Eisen		Schwefel	=	Schwefeleisen
56 Gewichtsteile	+	32 Gewichtsteile	=	88 Gewichtsteile.

Wenn wir rotes Quecksilberoxyd erhitzen, so zerlegt sich diese Verbindung glatt in ihre Bestandteile, nämlich in metallisches Quecksilber und Sauerstoff. Die chemische Formel, welche uns diesen Vorgang veranschaulicht, ist folgende:

HgO	=	Hg	+	O
Quecksilberoxyd	=	1 Atom Quecksilber	+	1 Atom Sauerstoff
216 Gewichtsteile	=	200 Gewichtsteile	+	16 Gewichtsteile

Der Umstand, daß eine chemische Gleichung wie eine algebraische angesehen werden kann, und daß also namentlich die Summe der Verbindungsgewichte auf der einen gleich der Summe der Verbindungsgewichte (oder auch Atomgewichte) auf der anderen Seite des Gleichheitszeichen sein muß, gibt uns die Möglichkeit, auf einfache Weise unbekannte Glieder dieser Gleichung zu berechnen.

1. Beispiel: Wieviel Gramm Quecksilber erhält man aus 100 g Quecksilberoxyd bei der Zersetzung durch Glühen?

Antwort: Aus 216 Gewichtsteilen Quecksilberoxyd erhalten wir nach der oben angeführten Gleichung 200 Gewichtsteile Quecksilber; somit aus 100 also:

216 : 200 = 100 : X. Woraus X = (200 × 100) : 216 = 92 g.

2. Beispiel: Wieviel Schwefeleisen können wir aus 100 g Schwefel darstellen?

Antwort: Laut Gleichung geben 32 Gewichtsteile Schwefel 88 Gewichtsteile Schwefeleisen, demnach geben 100 g Schwefel:

32 : 88 = 100 : X. Hieraus ist X = (88 × 100) : 32 = 275 g.

Bei der Definition der Salze führten wir als Beispiel die Lösung von metallischem Zink in Schwefelsäure an. Der chemische Vorgang, der sich hierbei abspielt, wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

Zn	+	H_2SO_4	=	$ZnSO_4$	+	2 H
Zink		Schwefelsäure		Schwefelsaures Zink		Wasserstoff
65 Gewtle.	+	98 Gewtle.	=	161 Gewtle.	+	2 Gewtle.

Wenn wir diese Gleichung näher betrachten, so bemerken wir, daß an Stelle des H_2 der Schwefelsäure ein Atom metallisches Zink tritt, um das Salz $ZnSO_4$ zu bilden, während der Wasserstoff frei wird und als Gas entweicht. Dieser Vorgang erklärt uns das früher über die Entstehung der Salze Gesagte in deutlicher Weise.

Aus vorstehender Gleichung können wir nun wieder genau berechnen, wieviel Schwefelsäure wir z. B. aufwenden müssen, um eine bekannte Menge metallischen Zinks in schwefelsaures Zink überzuführen, oder umgekehrt, wieviel Zink wir benötigen, um mit einer vorhandenen Menge Schwefelsäure dasselbe Ziel zu erreichen. Schließlich läßt sich auch das absolute Gewicht des kristallisierten schwefelsauren Zinks berechnen, das durch die Umsetzung einer bekannten Menge Zink mit Schwefelsäure entsteht usw.

Um darzulegen, wie wichtig derartige Berechnungen für die Praxis sind, wollen wir gleich ein Beispiel direkt aus der Fabrikation der anorganischen Körperfarben herausgreifen. Die Darstellung von Blanc fixe (schwefelsaures Baryum) kann unter anderem auch durch Fällen einer Chlorbaryumlösung mit Schwefelsäure bewirkt werden, und nachstehende Gleichung veranschaulicht uns den chemischen Vorgang, der sich bei dieser Fällung vollzieht:

$BaCl_2$	+	H_2SO_4	=	$BaSO_4$	+	2 HCl
Chlorbaryum		Schwefelsäure		Blanc fixe		Salzsäure.

Mit Hilfe dieser Gleichung können wir nun folgendes berechnen:

1. wieviel Chlorbaryum wir benötigen auf eine bekannte Menge Schwefelsäure,

2. wieviel Schwefelsäure wir benötigen auf eine vorhandene Menge Chlorbaryum,

3. wieviel Blanc fixe wir erhalten müssen aus soundsoviel Schwefelsäure, oder Chlorbaryum, oder beiden zusammen;

4. läßt sich auch die Menge der freiwerdenden Salzsäure berechnen; wenn die angewendete Wassermenge bekannt ist, auch der Grad der Verdünnung der Säure.

Da die Schwefelsäure ein flüssiger Körper ist, der in verschiedener Verdünnung mit Wasser in den Handel gebracht wird, so ist es bei diesen Berechnungen nötig, den Prozentgehalt der Säureflüssigkeit an reiner Schwefelsäure zu kennen, mit welcher man arbeitet,

denn es ist einleuchtend, daß man zur vollständigen Ausfällung einer bekannten Menge Chlorbaryumlösung von bestimmter Konzentration mehr verdünnte Säure aufzuwenden hat, als konzentriertere oder ganz reine. Dasselbe ist der Fall, wenn man, wie dies in der Praxis häufig nicht zu umgehen ist, mit fertigen Salzlösungen arbeiten muß. Um die entstehenden, meist sehr umständlichen Berechnungen zu vereinfachen, hat man sowohl für die Säuren, als auch für häufig in chemischen Betrieben gebrauchte Salzlösungen bestimmte Tabellen ausgearbeitet, von denen diejenigen, welche besonders für die Farbenfabrikation von Belang sind, in zweckentsprechender Vereinfachung am Schlusse des Buches folgen.

Erster Abschnitt.

A. Allgemeines über die Einrichtung von Farbenfabriken[1]. Das Laboratorium.

Nach der allgemein üblichen Auslegung des § 16 der Gewerbeordnung für das Deutsche Reich gehören die Farbenfabriken, welche ihre Produkte durch chemische Vorgänge, also als chemische Präparate gewinnen, zu den Anlagen, welche einer besonderen Genehmigung bedürfen. Anlagen, in denen nur das Bearbeiten, d. h. Schlämmen, Mahlen, Trocknen und Formen von Erdfarben, das Anreiben von Farben in Öl usw. vorgenommen wird, sind als rein mechanische Betriebe nicht genehmigungspflichtig.

Wie bei allen Betrieben, welche sich mit der Herstellung oder Weiterbearbeitung von künstlichen oder natürlichen chemischen Produkten beschäftigen, spielt auch bei der Anlage einer Farbenfabrik nicht nur die ausreichende Beschaffung des nötigen Fabrikationswassers, sondern auch in erster Linie dessen Reinheit und Weichheit die wichtigste Rolle. Von letzterem Umstande hängen nicht zum geringsten Teile die Tiefe, Leuchtkraft und andere Eigenschaften ab, welche die Verwendbarkeit und damit den Absatz der erhaltenen Farben bedingen.

Nicht minder wichtig für die Lebensfähigkeit einer Farbenfabrik ist aber auch die befriedigende Lösung der Frage, wie die in großen Mengen entstehenden, zum Teil schädlichen Abwässer in einer den gesetzlichen Vorschriften genügenden Weise gereinigt und abgeführt werden können, ja man kann beinahe behaupten, daß dieser letztere Punkt unter Umständen sogar noch wichtiger werden kann als der der Wasserbeschaffung, denn er ist mitunter die Quelle endloser Verdrießlichkeiten und kostspieliger Betriebsänderungen. Es ist daher die Wahl der Örtlichkeit für die Anlage einer Farbenfabrik, abgesehen von den zu berücksichtigenden günstigen Verkehrsanschlüssen, von weitgehender Wichtigkeit. Dies gilt nicht nur für die Gründung einer Mineralfarbenfabrik, auch bei der Anlage einer Erdfarbenfabrik ist die Platzfrage bestimmend, denn es ist einleuchtend, daß zur Ersparung bedeutender Frachtauslagen, die bei dem niedrigen Handelswerte der Erdfarben ganz besonders ins Gewicht fallen, die Errichtung einer Erdfarbenfabrik in möglichster Nähe des Fundortes der

---

[1] Ferdinand Fischer, Chemische Technologie in Einzeldarstellungen. Herausgegeben von Binz. Leipzig, Spamer.

Die Apparatur der Farben- und Lackindustrie. Farben-Ztg. 1920/21.

Rohprodukte wünschenswert erscheint. Anderseits soll aber auch aus eben demselben Grunde die Fabrik nicht allzu weit abseits von den großen Verkehrswegen, wie Eisenbahn, Schiffahrt usw. liegen, um günstige Gelegenheit zum billigsten Versande der fertigen Farben zu besitzen. Des weiteren macht der Umstand, daß die Bearbeitung der Erdfarben der teuren Dampfkraft, zum größten Teil wenigstens, entbehren kann, das Vorhandensein eines genügend starken Wasserlaufs wünschenswert, welcher nicht nur die für die zahlreichen, zum Teil sehr schweren Maschinen notwendige Betriebskraft, sondern auch die beim Schlämmen erforderliche, meist nicht unbedeutende Wassermenge liefern soll. Es kommen also mit der Ortsfrage drei Hauptpunkte in Betracht, die sich wohl selten harmonisch zusammenbringen lassen, und weshalb die heutigen Erdfarbenfabriken entweder nur auf ganz bestimmte Sorten beschränkt, oder aber, was noch häufiger der Fall, mit einem Betriebe für künstliche Mineralfarben verbunden sind.

Bei der Auswahl des Grund und Bodens für die Gründung einer Farbenfabrik ist ferner auch mit der Möglichkeit einer späteren Ausdehnung des Betriebes zu rechnen, ein Umstand, der nur zu häufig von vornherein zu wenig gewürdigt, wenn nicht gar vollständig außer acht gelassen wird. Abgesehen davon, daß jede Beengung der Fabrikationsräumlichkeiten schon an und für sich dem Betriebe selbst insofern hinderlich werden kann, als dadurch die prompte Erledigung der Aufträge und damit die Anhänglichkeit der Kundschaft gefährdet werden kann, ist es häufig vorgekommen, daß selbst mit der Zeit sehr groß gewordene Unternehmungen wegen Mangel an genügendem Baugrund den Ort der Niederlassung aufgeben und unter gewaltigem Kostenaufwand geräumigere Neuanlagen errichten mußten.

Für die Fabrikation von künstlichen Mineralfarben und Farblacken ist hartes, stark kalk-, magnesia- und eisenhaltiges Wasser ohne weiteres ebenso unbrauchbar, wie alle jene Wässer, welche in mehr oder weniger großem Maße Ammoniak, Chlor, Salpetersäure usw. oder organische Bestandteile mit sich führen. Am besten eignet sich Flußwasser, das neben der meist genügenden Weichheit auch einen etwa eintretenden Mangel oder gar ein gänzliches Versiegen des Vorrats nicht leicht erwarten läßt. Freilich kann hierbei aber nur der Oberlauf eines Flusses in Betracht kommen, da besonders in industriereichen Gegenden die Verunreinigung des Flußwassers in seinem Unterlaufe naturgemäß zunehmen muß.

In vielen Fällen wird die Anlage von mechanischen Wasserreinigungsanlagen notwendig sein. Als solche kommen Quarz-, Sand- und Kiesfilter in Betracht. Die Befreiung des Wassers von Eisen, Mangan und Kohlensäure geschieht durch kräftige Durchlüftung, indem man das Wasser durch Brausen oder Streudüsen treibt, über Holzleisten, Reiser, Steine u. dgl. rieseln läßt und schließlich filtriert. Auch das Permutit-Filterverfahren D.R.P. 197111

und Zusätze eignet sich für die Farbenfabrikation. Chemische Reinigungsverfahren — wie für den Dampfkesselbetrieb — sind für unseren Zweck aus begreiflichen Gründen nicht brauchbar[1].

Eine zweckentsprechende Einrichtung für die fabrikmäßige Gewinnung verschiedener Farbengattungen sollte eine scharfe Trennung der einzelnen Gruppen vorsehen, um so mehr natürlich, wenn der Fabrikation von künstlichen Körperfarben ein Betrieb für Erdfarben angeschlossen ist. Es sollten also nicht nur für die Erzeugung von Gelb, Grün, Blau, Rot usw., sondern auch zum Trocknen, Mahlen und Sieben dieser Gruppen ganz besondere, voneinander abgeschlossene Räume vorhanden sein. Obgleich der große Wert einer derartigen Anlage sozusagen selbstverständlich ist, kann man doch selbst in Betrieben, die einen bedeutenden Ruf genießen, zuweilen beobachten, daß wenig Rücksicht, angeblich aus Sparsamkeit, auf diesen Umstand genommen wird. Daß diese Sparsamkeit im vorliegenden Falle eine falsche ist und zu dem weittragenden Nutzen einer in der geschilderten Weise getroffenen Einrichtung in keinem Verhältnis steht, wird jeder Fachmann ohne weiteres zugeben müssen.

Mit Rücksicht auf den glatten Verlauf des Betriebes und die Gesundheit des Arbeiterpersonals sollen die Fabrikationsräume möglichst hoch, hell und gut ventiliert sein, so daß ein rascher Luftwechsel und vollkommener Abzug von Staub, Gasen und Dämpfen leicht möglich ist. Eine kräftige Ventilation ist im besonderen Vorbedingung bei der Anlage der Trockenräume, wo jede Verzögerung des Trockenprozesses mit nicht unerheblichen Verlusten verbunden sein kann. Bei Trockeneinrichtungen ist in der Regel, mit Rücksicht auf die Erzielung günstigerer Resultate, besonders in der Herstellung von künstlichen Körperfarben, Luftheizung mit direktem Feuer einer solchen mit Dampf vorzuziehen, obgleich nicht geleugnet werden soll, daß erstere einen Nachteil in der Feuergefährlichkeit hat. Während jedoch die Dampfheizung, wie die Erfahrung lehrt, schon an sich nicht allen Farben, besonders aber nicht den Chromgelben und den noch mehr empfindlichen Chromgrünen zuträglich ist, ermöglicht die Luftheizung einen rascheren Verlauf des Trockenprozesses bei Vermeidung der bei höheren Temperaturen gewöhnlich drohenden meist recht nachteiligen Veränderlichkeit der Farben, zumal wenn für ein tadelloses Arbeiten der Ventilation gesorgt wird. Das mit Recht so gefürchtete Umschlagen der Farben in der Trockenkammer hat hauptsächlich seinen Grund in der mangelhaften Ventilationsanlage, welche den Abzug der entstehenden Wasserdämpfe nicht in genügender Weise zuläßt oder regelt und es ist daher bei der Einrichtung von Trockenräumen diesem Umstande ganz besondere Aufmerksamkeit zuzuwenden. Fabriken, welche mit Dampfkraft arbeiten und Dampfheizung anwenden wollen, werden sich in prak-

[1] Ferdinand Fischer. Das Wasser, seine Gewinnung, Verwendung und Beseitigung. Leipzig, Spamer.

tischer und wohlfeiler Weise des Abdampfes der Maschine bedienen können.

Die Temperatur im Trockenraum soll im allgemeinen 40—50° C. nicht überschreiten.

Viele Mineralfarben zeigen eine starke Neigung, sich in der Zeit, die das Auswaschen beansprucht, zum Nachteile ihres leuchtenden Aussehens zu verändern, weshalb es im allgemeinen geboten ist, jede Zeitverschwendung nach Möglichkeit zu vermeiden. Sehr viel Zeit wird gewöhnlich damit verloren, daß der Wasserzufluß durch allzu enge Leitungsrohre geschieht und es oft stundenlang dauert, bis ein Bottich von neuem mit Wasser zum Auswaschen gefüllt ist. Es ist daher bei der Anlage einer Farbenfabrik stets von größter Bedeutung, daß gleich von vornherein für den Zulauf des Fabrikationswassers Leitungsrohre von einem möglichst großen Durchmesser gewählt werden, wodurch man in den Stand gesetzt ist, erforderlichenfalls die benötigte Wassermenge rasch und bequem beschaffen zu können. Das Gesagte gilt auch von den Zuleitungsrohren des Dampfes und hierzu ist zu bemerken, daß Rohre aus Kupfer den gewöhnlichen Eisenrohren vorzuziehen sind, obgleich sich jene bedeutend höher im Preise stellen als letztere. Die eisernen Rohre leiden jedoch an dem Übelstande, daß sie bei einer längeren Pause in der Benutzung leicht eine nicht unbedeutende Menge Rost ansetzen, der die meisten Farben schädlich beeinflußt.

Wenn irgend angängig, sammle man das Kondenswasser aus Dampfanlagen, um es beim Lösen der Rohmaterialien zu verwenden. Infolge seiner Reinheit eignet es sich besonders gut zum Auflösen von Teerfarbstoffen, von denen sich manche in gewöhnlichem Wasser schwer lösen.

Die Fußböden in den Fabrikräumen sind am besten aus Asphalt oder Zement und zwar durchweg für alle Räume gleich herzustellen, da sich diese am schnellsten und leichtesten reinigen lassen und am wenigsten durchlässig für Wasser sind. Fußböden aus Holz, Sand- oder Ziegelsteinen sind in mancher Hinsicht, hauptsächlich aber wegen ihrer geringen Widerstandsfähigkeit gegen Stoß, Säuren, Laugen usw. unpraktisch und kommen durch die häufigen Ausbesserungen schließlich teurer zu stehen, als diejenigen aus Asphalt oder Zement.

Es ist einleuchtend, daß die zweckmäßige Einteilung der einzelnen Fabrikräume von den jeweiligen Örtlichkeiten und den bestehenden Verhältnissen zu sehr abhängig ist, als daß man dafür bestimmte Ratschläge erteilen oder gar feste Regeln aufstellen könnte. Im allgemeinen läßt sich jedoch sagen, daß es für einen flotten Betrieb ratsam ist, die Einteilung des zur Verfügung stehenden Raumes so vorzunehmen, daß neben den Naßräumen gleich die Räume mit den Formmaschinen und die Trockenkammern zu liegen kommen, und in allernächster Nähe der letzteren die Räume für die Zerkleinerungsmaschinen, Packerei, Lager und Expedition gelegen sind.

Durch eine derartige Anordnung der einzelnen Betriebsräume wird viel Zeit und Arbeit und damit auch viel Geld insofern gespart, als ein überflüssiges Herumschleppen der Fabrikationserzeugnisse vermieden wird. Vor einer Anlage, die von vornherein räumlich beschränkt, bei Betriebsvergrößerung keine Erweiterung der einzelnen Abteilungen gestattet, hüte man sich ganz besonders.

Als Betriebskraft für eine Fabrik künstlicher Körperfarben wird sich im allgemeinen die Dampfkraft am besten eignen. Zum Anwärmen des Wassers beim Lösen und Fällen, Extrahieren von Farbhölzern, Arbeiten in Autoklaven unter Überdruck usw. bedarf man ohnehin des Dampfes, da er die bequemste und sicherste Art und Weise ermöglicht, entsprechend erhitzte Wassermengen oder Lösungen schnell herzustellen, wobei er gleichzeitig mischend wirkt und ein Rührwerk ersetzt. Ebenso geschieht die Heizung der Trockenräume und die der Arbeits- und Kontorräume der ganzen Fabrik am bequemsten durch den Abdampf. Da also ein großer Dampfkessel ohnehin schon vorhanden sein muß, so liegt die Aufstellung einer Dampfmaschine nahe, die dann den ganzen Betrieb, oder wenn Wasserkraft daneben vorhanden ist, wie dies in manchen Erdfarbenfabriken und Mahlwerken ja der Fall ist, nur einen Teil des Betriebes versieht, oft auch nur gelegentlich als Reservekraftmaschine in Tätigkeit tritt. Bei der Auswahl des Dampfkessels wird man für ein System sich zu entscheiden haben, welches einen großen Dampfraum besitzt, in welchem jederzeit Dampf unter hohem Druck und zuverlässig auch bei der naturgemäß sehr wechselnden Bedarfsmenge zur Verfügung steht und schnell herzustellen ist. Kessel unter 8 Atmosphären Überdruck sollten nicht aufgestellt werden.

Die meisten Farbenfabriken sind auf ein bestimmtes Farbengebiet beschränkt, und die Einrichtungen der verschiedenen Fabriken sind selbstverständlich immer nur den zu erzeugenden Farbwarengattungen angepaßt. Die vorstehenden Betrachtungen sollten nur eine ganz allgemeine Anschauung bieten.

Das Laboratorium. Beaufsichtigung des Betriebes.

Jede Farbenfabrik muß, wenn sie konkurrenzfähig sein will, ei gut eingerichtetes Laboratorium besitzen, das nicht nur mit alle für eine rasche Kontrolle und wirksame Beaufsichtigung des Be triebes notwendigen Apparaten und Hilfsmitteln ausgestattet is sondern in seinen Einrichtungen in erster Linie auch die sorgfältig Durchführung der sehr wichtigen und vom Betriebe untrennbare Vorversuche und Proben ermöglichen soll. Gerade die Farber fabrikation, die durch das sich immer mehr vergrößernde Gebiet d Farblacke von Jahr zu Jahr an Mannigfaltigkeit der zu erzeugend Produkte und damit auch naturgemäß an räumlicher Ausdehnu zunimmt, bedarf zur erfolgreichen Beaufsichtigung ihres vi seitigen Betriebes unbedingt zureichender Laboratoriumseinric

tungen. Denn da es ganz unmöglich ist, für jede der Tausende von Farbentönungen und -sorten, welche im Handel vorkommen, ein unfehlbares Rezept oder eine feste Standsorte bereitzuhalten, so sind die meisten der von der Kundschaft eingesandten Muster erst im kleinen herzustellen und nach den erzielten Ergebnissen die großen Ansätze auszuführen. Diese Arbeit, an und für sich schon eine sehr zeitraubende, große Geduld, und Ausdauer erfordernde, kann aber, wenn sie infolge mangelnder Hilfsmittel ergebnislos verläuft, sehr kostspielig werden. Eine zielbewußte Betriebsleitung darf also den Ausgaben für Laboratoriumszwecke keine allzu engen Grenzen ziehen.

Die Notwendigkeit, fortwährend Vergleiche zwischen Musterfärbungen und solchen der herzustellenden, fertigen oder eben in Arbeit befindlichen Produkte vornehmen zu müssen, macht es bei der Einrichtung des Farbenlaboratoriums zur ersten Bedingung, daß auf eine gute, stets gleichartige Beleuchtung Rücksicht genommen werde. Die Fenster des Raumes sollen also nach Norden liegen und die Beleuchtung nur von dieser Seite erfolgen. Je mehr die Richtung nach Süden abweicht, um so mehr und länger wird die Sonne in den Raum scheinen und durch den steten Wechsel der Lichtwirkung die Beobachtung und Beurteilung des Farbentones erschweren oder ganz unmöglich machen. Des weiteren soll das Laboratorium, außer mit den üblichen Laboratoriumsgeräten, auch mit einer passenden Vorrichtung zum Kochen mit direktem Dampf, zum Filtrieren, Pressen, Formen und Trocknen der Farben ausgestattet sein. Desgleichen ist eine Kraftquelle (Elektrizität, Wasserleitungskraft oder komprimierte Luft), welche Apparate zum Waschen, Rühren der in Wasser zusammengesetzten Farben oder trockener Gemenge, in Bewegung setzen kann, wenigstens in größeren Betriebslaboratorien stets von größtem Vorteil. Für Belichtungsversuche soll an geeigneter Stelle ein dem Tageslichte möglichst lange ausgesetzter Belichtungsschrank angebracht sein, der neuerdings übrigens praktisch auch durch die von dem Jenenser Glaswerke Schott und Genossen gebaute Uviollampe bis zu einem gewissen Grade ersetzt werden kann. Diese Lampe, deren Benennung „Uviol" aus ultraviolett zusammengezogen ist, strahlt aktinische, d. h. die chemisch wirksamen, ultravioletten Strahlen aus, welche die Zersetzung der lichtempfindlichen Stoffe bewirken. Man erhält mit dieser Lampe in kürzester Zeit bei Pigmentfarben im allgemeinen durchaus brauchbare und zweckmäßige Resultate.

Die Versuche im kleinen müssen sich in allen Punkten möglichst genau der voraussichtlichen Durchführung im großen anpassen. Besonders gilt dies in bezug auf die richtigen Verhältnisse der Gefäße, Wassermengen, der Zeitdauer der einzelnen Verrichtungen, der Zusammensetzung und namentlich des Auswaschens und Austrocknens der Farben. Alle diese Bedingungen können sehr leicht erfüllt werden und vereinfachen dann die Arbeit im großen ungemein. Das Aus-

trocknen der Laboratoriumsproben geschieht am zweckmäßigsten in den Trockenräumen der entsprechenden großen Ansätze. Bei jenen Farben, welche erst mit Hilfe längeren Rührens vollständig ausfällen oder ihre Färbung, Struktur usw. in bestimmter Weise verändern, ist diese Behandlung möglichst ununterbrochen annähernd unter denselben Bedingungen durchzuführen, wie sie im großen mit Hilfe mechanischer Rührwerke geschieht.

Obgleich es ganz selbstverständlich ist, daß über die Arbeiten im kleinen genaue Notizen niedergelegt werden müssen, wird das namentlich von jüngeren Chemikern noch häufig unterlassen, oder doch nur in recht mangelhafter Weise durchgeführt. Diese Notizen sollen sich nicht allein auf die nackten Gewichtsmengen der angewendeten Rohmaterialien beziehen, sondern auch die Wassermengen, Temperaturgrade, Ausbeute usw. berücksichtigen und überhaupt alle Beobachtungen bezüglich des Verfahrens der erzielten Farbe während und nach ihrer Darstellung zwecks späterer Verwertung im Betriebe wiedergeben. In diesem Punkte ist die größte Gewissenhaftigkeit geboten, denn nur durch die genaue Beschreibung der Laboratoriumsprobe kann man sich gegen spätere Fehler und Versehen schützen, die unfehlbar immer dann aufzutreten pflegen, wenn man seinem guten Gedächtnis allzu viel zugetraut hatte.

Die Laboratoriumsbücher sind ausführlich, genau und für jeden verständlich zu führen, so daß nicht nur der Verfasser, sondern auch seine Mitarbeiter und Nachfolger sich daraus unterrichten können.

Wegen der großen Mannigfaltigkeit der Farblacke muß auf ihre Herstellung im Laboratorium noch weit mehr Sorgfalt verwendet werden, als dies bei der Nachahmung von Mineralfarbmustern der Fall zu sein braucht, denn meistens ist ein befriedigendes Gelingen der später im Betriebe vorzunehmenden vergrößerten Ansätze ausgeschlossen, wenn sich die Notizen über die Vorarbeiten nur auf die Gewichts- und Wassermengen und allenfalls vielleicht noch auf die Temperaturgrade der bei der Zusammensetzung verwendeten Salz- und Farbstofflösungen beziehen. Eine ganz wesentliche Rolle spielt hier auch noch die Beschaffenheit der Rohmaterialien, ihre größere oder geringere Reinheit, ihr Gehalt an wirksamer Substanz, Feuchtigkeit usw., Umstände, auf die nicht chemisch gebildete Fachleute gewöhnlich viel zu wenig Rücksicht nehmen. Als eine häufig auftretende Erscheinung bei der Herstellung von Farblacken im großen nach Vorschriften, welche sich auf vorhergegangene Laboratoriumsversuche gründen, ist in erster Linie eine größere oder geringere Farbtiefe im Vergleich zu derjenigen des Laboratoriumsmusters zu nennen, wobei man in neun von zehn Fällen geneigt ist, diesen abweichenden Ausfall auf ein Versehen beim Abwägen der vorgeschriebenen Farbstoffmengen zu schieben. Wenn nun bei Wiederholung desselben Ansatzes unter genauer Beaufsichtigung des Arbeiters, der das Abwägen der Rohmaterialien besorgt, dieselben

Erscheinungen und womöglich noch krasser zu Tage treten, so steht der Uneingeweihte meist vor einem Rätsel und er begnügt sich dann gewöhnlich damit, den „Laboratoriumsfehler“ durch nachträgliche Zugabe weiterer Mengen von Farbstoff — oft allerdings auf Kosten eines höheren Einstandspreises — zu berichtigen. Der Grund dieses ungleichen Ausfalles der Farben liegt aber fast stets darin, daß zum Laboratoriumsversuch anders beschaffene Rohmaterialien verwendet wurden, als diejenigen sind, welche zur Herstellung derselben Farben im großen dienen. Infolge längeren Aufbewahrens mancher Rohmaterialien im Laboratorium ist nämlich durch Austrocknen gewisser Salze und Teerfarbstoffe, oder auch durch deren Fähigkeit, Wasser aus der Luft anzuziehen, ihre Veränderung unter Umständen eine so große, daß das mit viel Mühe zusammengestellte Rezept, auf größere Ansätze bezogen, entweder ganz andere Resultate ergibt, oder aber vollständig umgearbeitet werden muß.

Diese Vorsicht, bei Versuch und Ausführung mit gleichartigen Materialien zu arbeiten, ist natürlich um so mehr geboten, wenn als Substrate teigförmige Materialien, wie Blanc fixe, Tonerdehydrat, Bleisulfat usw. zur Verwendung kommen, deren Wassergehalt schon vor längerer Zeit bestimmt worden war. Durch eine Trockenbestimmung vor Ausführung des großen Ansatzes und entsprechender Umrechnung der Gewichtsmengen kann man sich die Arbeit bedeutend erleichtern und manche Unannehmlichkeit ersparen.

Eine weitere wesentliche Erleichterung und Vereinfachung der Laboratoriumsarbeiten kann man sich ferner dadurch schaffen, daß man besonders gelungene Proben, gleichgültig ob sie mit dem vorliegenden Muster übereinstimmen oder nicht, für einen späteren Gebrauchsfall aufbewahrt. Zu diesem Zwecke ist natürlich eine fortlaufende Numerierung der Laboratoriumsversuche einzuhalten, um bei Vorkommen eines ähnlichen Musters auf den betreffenden Versuch zurückgreifen und das entsprechende Produkt auffinden zu können.

Eine große Wichtigkeit ist auch der genauen Bestimmung der Ausbeuten beizumessen, denn da sie für eine zuverlässige Kalkulation des Herstellungspreises der Farben in erster Linie in Betracht kommen, so kann hier ein Versehen zu recht empfindlichen geschäftlichen Verlusten führen. Aber auch die größte Gewissenhaftigkeit bei der Ausbeutenbestimmung der Laboratoriumsproben kann immer nur für eine vorläufige Kalkulation von Wert sein, ausschlaggebend für eine sichere Berechnung ist einzig und allein die Ausbeute der großen Ansätze, die aus mancherlei Gründen von der ersteren abweichen kann. Zu diesen Gründen ist vor allem der Umstand zu rechnen, daß die Verluste an fertiger Farbe durch Anhaften an den Filtertüchern, Siebvorrichtungen, Reibschalen usw. im Laboratorium verhältnismäßig größer sind, als bei derselben Bearbeitung der Farbe in der Fabrik, weshalb im großen die Ausbeute — natürlich unter Ausschluß von Fabrikationsfehlern — meist höher ausfällt.

Während bei der Kalkulation trockener Farben unter halbwegs sorgfältiger Betriebsaufsicht grobe Versehen selten unterlaufen, ist zu demselben Zwecke eine stetige Kontrolle der Teigfarben unerläßlich, da ihr wechselnder Wassergehalt, insbesondere wenn er geringer als durch die Kalkulation vorgeschrieben ist, zu verhängnisvollen Irrtümern führen kann. Auch hier sollte man sich also mit der Ausbeutebestimmung der Laboratoriumsproben allein, obgleich sie hier zuverlässigere Resultate ergeben, nicht begnügen, sondern mit jeder Teigmenge, welche die Presse verläßt, eine genaue Trockenbestimmung vornehmen.

Besonders die Kalkulation der Farblacke spielt im Laboratorium in jeder Hinsicht eine überaus wichtige Rolle, denn wenn auch nach mühevoller Arbeit anscheinend das nachzuahmende Produkt fertig vorliegt, so zeigt oft die vorgenommene Berechnung, daß das Verfahren oder die dabei zur Verwendung kommenden Farbstoffe zu teuer sind, um das erzielte Produkt konkurrenzfähig erscheinen zu lassen, was natürlich gleichbedeutend mit der Wiederaufnahme neuer Versuche ist. Die genaue Kenntnis der Materialpreise ist somit das erste Erfordernis zur Abkürzung weitschweifiger Laboratoriumsarbeit, und wenn manche Fabrikanten aus allzu großer Ängstlichkeit vor der Verletzung des Fabrikationsgeheimnisses durch technische Angestellte so weit gehen, ihnen durch Verschweigen der Materialpreise die ohnehin ermüdende Laboratoriumsarbeit zu erschweren, so geschieht es wohl nur zu ihrem eigenen Schaden.

B. Allgemeine Vorarbeiten und Herstellungs-Verfahren.

a) Behandlung der Rohmaterialien, Schlämmen der Substrate, Lösen der Salze. Apparate und Maschinen.

Die im folgenden Kapitel näher zu beschreibenden Arbeitsgänge, Apparate und Maschinen, wie sie in der Farbenfabrikation Anwendung finden, können hier natürlich nur insoweit besprochen werden, als sie sich auf die fabrikmäßige Darstellung und Bearbeitung der Farben im allgemeinen beziehen. Da, wo besondere, von den üblichen abweichende Vorrichtungen nötig werden, findet ihre Besprechung zweckmäßiger bei der Abhandlung der betreffenden Farbe statt.

Es kann nicht im Rahmen dieses Werkes liegen, alle jene Vorrichtungen und zahllosen, mitunter recht komplizierten Apparate und Maschinen, wie sie nach mancherlei Ansichten oder Liebhabereien in den verschiedenen Fabriken angewendet werden, einer näheren Betrachtung zu unterziehen, wir werden vielmehr nur diejenigen herausgreifen, die sich durch Einfachheit auszeichnen und dabei i

der Praxis wirklich bewährt haben. Jeder Fachmann wird nach eigener Erfahrung und technischer Begabung seine Arbeitsmethoden auswählen und den jeweiligen Verhältnissen anpassen. Wie in den meisten Betrieben, ist es für einen findigen Kopf auch in der Farbenfabrikation möglich, mit einfachen Mitteln Gediegenes zu leisten.

Schon in der Einleitung wurde bemerkt, daß die fabrikmäßige Herstellung der meisten Farben auf einer chemischen Umsetzung zweier oder mehrerer Salze beruht, welche zu diesem Zwecke in ihre wässerigen Lösungen übergeführt werden müssen. Je verdünnter diese Lösungen angewendet werden, um so feiner und gewöhnlich auch feuriger fallen die entstehenden Niederschläge aus, und um so geschätzter sind die so erzeugten Farben. Es kommt also vor allem darauf an, daß die Gefäße, in welchen die Fällungen vorgenommen werden, in der Regel solide Bottiche (Fig. 1a, 1b) aus Eichen- oder

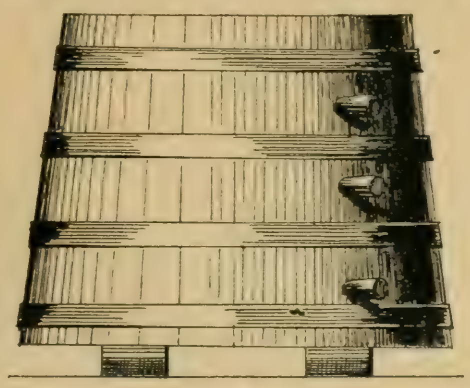


Fig. 1a.

astfreiem Tannenholz, möglichst groß und geräumig sind. Diese Bottiche haben 2—7 und mehr Kubikmeter Inhalt und sind auf der Stirnseite mit mehreren übereinanderliegenden Bohrungen versehen, die durch nicht zu kurze, konisch sich verjüngende Holzzapfen dicht verschlossen werden können. Diese Zapfen werden einfach mit einem Hammer in das betreffende Loch eingetrieben. Die Anordnung der Bohrungen ist eine derartige, daß die unterste direkt über dem Boden des Bottichs zu stehen kommt, wie dies aus der Zeichnung ersichtlich ist. Der Bottich selbst steht zweckmäßig auf einer kräftigen Unterlage, die eben hoch genug ist, um den letzten Rest der im Bottich befindlichen breiigen Farbe noch bequem in ein untergestelltes Gefäß (Eimer, Zuber usw.) ablassen zu können. Die geeignetste Form, in welcher diese Bottiche hergestellt werden, ist entschieden die runde. Es können, wenn es etwa die Verhältnisse erfordern, aber auch viereckige, an den Ecken leicht abgerundete in Gebrauch genommen werden, jedoch sollte dies nur dann geschehen, wenn solche eckigen Bottiche stets auf einem bestimmten Platze stehen bleiben, andernfalls

ist ein Fortbewegen und Umkippen, wie dies zuweilen nötig ist, mit weit größeren Schwierigkeiten verbunden, als bei den gleich großen kreisrunden Bottichen.

Man bedient sich an manchen Stellen auch großer Bottiche von ovaler Form. In solchen soll eine innige Mischung des Inhalts beim Bewegen durch die Rührwerke in der Weise befördert werden, daß die ganze Masse nicht in gleicher Geschwindigkeit den Rührflügeln folgen kann, vielmehr an den beiderseits ausladenden Teilen der Ovale ein Brechen des Bottichinhaltes stattfindet. Die unvermeidliche Ablagerung schwererer Farben an den nicht von den Rührflügeln bewegten Teilen ist jedoch störend.

An jeden Bottich wird eine Leitung für kaltes Wasser und Dampf angeschlossen, und zweckmäßig ist es auch, in bestimmten Fällen eine Leitung für warmes Wasser zur Verfügung zu haben.

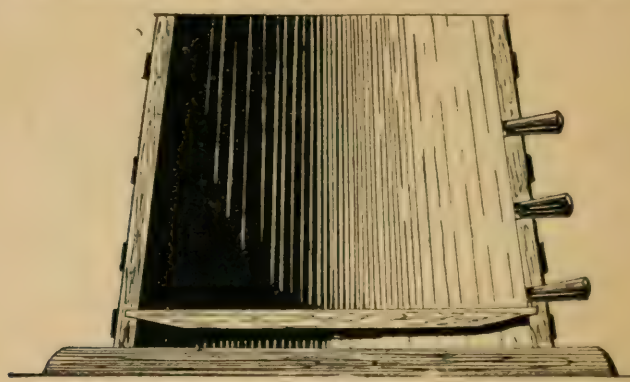


Fig. 1b.

Solcher Bottiche[1] bedarf man für je eine Farbengattung wenigstens einen. Die Arbeitsweise ist im allgemeinen die folgende: Die nach einer der später zu beschreibenden Arten hergestellten Lösungen werden im Bottich vereinigt und durch fortgesetztes lebhaftes Umrühren gründlich miteinander vermischt, bis sich die vollständige Umsetzung der Salze vollzogen hat. Während man nun die Mischung der Ruhe überläßt, setzt sich der entstandene Niederschlag, welcher spezifisch stets schwerer als Wasser ist, allmählich zu Boden, und zwar um so rascher, je höher sein spezifisches Gewicht ist und je verdünnter die Lösungen waren, aus welchen er erzeugt wurde. Die über dem Niederschlage stehende klare, bei vielen Farben vollkommen wasserhelle Flüssigkeit muß jetzt entfernt werden, was dadurch geschieht, daß man denjenigen Zapfen des Bottichs, welcher der obersten Zone des Niederschlages am nächsten steht, lockert und durch vollständiges Herausziehen die geklärte Flüssigkeit, die in den meisten Fällen wertlos ist, ablaufen läßt. Wenn dies geschehen, wird

[1] Fällbottiche und Lösungsfässer. Farbe und Lack 1920. S. 157.

die Bohröffnung wieder mit dem Zapfen geschlossen, und der Niederschlag mit Wasser ausgewaschen, indem man unter starkem Umrühren den Bottich wieder mit Wasser füllt und den Niederschlag absetzen läßt. Es wiederholt sich nun derselbe Vorgang, wie eben beschrieben wurde. Der Niederschlag setzt sich nach längerer oder kürzerer Zeit wiederum zu Boden und die überstehende Flüssigkeit, die jetzt bedeutend weniger Gehalt an auszuwaschenden Stoffen hat, wird von neuem mittels Herausschlagen des Zapfens von der Farbe getrennt. Diese Wäsche wird so oft wiederholt, als es bei der betreffenden Farbe vorgeschrieben, d. h. bis sie vollkommen von jeder Beimischung fremder Substanzen befreit ist.

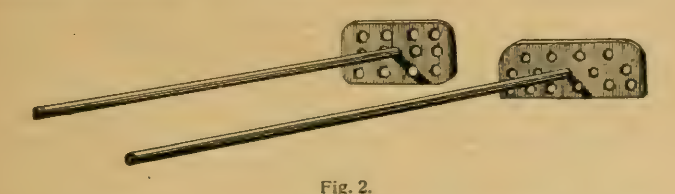


Fig. 2.

Das Auswaschen der Farbe ist unstreitig eine der wichtigsten und daher sorgfältig zu beachtenden Verrichtungen und je sorgfältiger diese Behandlung durchgeführt wird, um so sicherer darf man auf eine weiche und lockere Beschaffenheit der erzielten trockenen Produkte rechnen. Unter diesen sind es besonders alle jene Farben, welche im Stein- und Buchdruck verwendet werden, deren Mängel, wenn ihnen solche anhaften, meist in erster Linie auf ein ungenügendes Auswaschen zurückzuführen sind. In vielen Fällen ist aber auch ein ungenügendes Auswaschen die Ursache, daß die gewöhnlichen Anstrichfarben, mit Öl angerieben, nach dem Aufstreichen schlecht und unvollkommen austrocknen und zwar insofern, als die den Farben noch anhaftenden Salze den Trockenprozeß gewöhnlich verlangsamen oder ganz verhindern können.

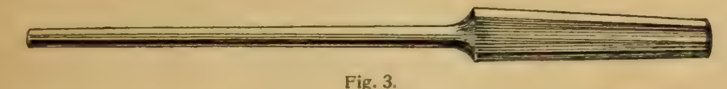


Fig. 3.

Zum Umrühren der Flüssigkeiten im Arbeitsbottich bedient man sich entsprechend großer und starker Holzkrücken oder sogenannter Rührscheite, wie sie in Fig. 2 und 3 abgebildet sind und deren Handhabung ohne weitere Erklärung verständlich ist. Sind die Mengen der Flüssigkeiten so groß, oder die Rührdauer eine so lange, daß ein genügendes Durchrühren der Massen mittels menschlicher Kraft nicht mehr gut möglich ist, so verwendet man mechanische Rührwerke, welche durch Elektrizität, Wasser- oder Dampfkraft in Bewegung gesetzt werden. In diesem Falle ist es aber unter allen Umständen Erfordernis, daß die Bauweise dieser mechanischen Vorrichtun-

gen die denkbar einfachste sei, weil sie sonst für die glatte Abwicklung des Betriebes eher ein Hindernis, als einen Vorteil bilden können. Denn da man in vielen Fällen auf die Verwendung von spezifisch schweren Materialien, wie Schwerspat, Mennige, Bleiweiß, Bleisulfat usw. angewiesen ist, so ist es nicht zu umgehen, daß sich diese Körper oft so fest zu Boden setzen, daß es unmöglich wird, das Rührwerk wieder in Bewegung zu bringen, ohne Gefahr zu laufen es zu zerbrechen. Es ist diese Gefahr natürlich aber um so größer, je komplizierter die Rührvorrichtung ist. Bei einfacher Bauart ist man, falls obengenannte Umstände einmal auftreten sollten, dann doch wenigstens in der Lage, die ganze Vorrichtung aus dem Bottich herausnehmen und damit leichter Abhilfe schaffen zu können. Anderseits ist es aber bei mechanischen Rührwerken zuweilen mit Schwierigkeiten verknüpft, die Farben nach dem Absetzen aus dem Arbeitsbottiche zu entfernen, ohne dabei mitunter recht ansehnliche Verluste zu erleiden. Diese Mängel sind wohl hauptsächlich die Ursache, daß man für gewisse Farbensorten mechanische Rührwerke nur selten findet; im allgemeinen jedoch sind sie stets bei solchen Farben vorhanden, die spezifisch nicht allzu schwer sind und bei denen also auch ein allzu festes Absetzen nicht zu befürchten ist.

Für schwere Niederschläge hat man neuerdings vertikal bewegliche Rührwerke gebaut, welche nach Vollendung der Fällung und Mischung in die Höhe gehoben werden. Nachdem das geklärte Waschwasser entfernt ist, läßt man neues Waschwasser zulaufen und setzt gleichzeitig das Rührwerk in Betrieb, indem man es langsam von oben nach unten senkt, wobei durch das sich immer vermehrende Wasser und die aufschlämmende Wirkung beim Drehen des Rührwerkes allmählich eine völlige Aufschlämmung des Bodensatzes stattfindet.

Fig. 4 zeigt eine Rührvorrichtung, die sich trotz ihrer Einfachheit in der Praxis bewährt hat und deshalb wegen ihres häufigen Gebrauches hier besonders empfohlen werden möge. Sämtliche Teile sind aus Eichenholz, und da, wo Metallteile nicht umgangen werden können, wählt man solche am besten aus Kupfer, das der Einwirkung der verschiedenen Salze mit wenig Ausnahmen noch am besten widersteht. Irgendwelche Teile aus Eisen, gleichgültig ob Schmiede- oder Gußeisen, suche man so viel als möglich zu vermeiden, da dieses Metall den meisten Farben direkt schädlich werden kann.

Im allgemeinen darf man behaupten, daß es ein vollkommen einwandfreies Rührwerk in der Farbenfabrikation überhaupt nicht gibt und auch darum nicht geben kann, weil die große physikalische Verschiedenheit der Körperfarben fast für jede Farbensorte, zum mindesten aber für jede Farbenklasse eine andere Bauweise der Rührvorrichtung erforderlich macht. In vielen Fällen muß sogar die Zahl der Umdrehungen des Rührwerkes, je nach der Beschaffenheit der Farbe, eine verschiedene sein, und in anderen Fällen genügt es

wieder nicht, wenn die Flüssigkeitsmasse, wie es ausschließlich bei den vertikal angeordneten Rührwerken geschieht, der Bewegung der Rührflügel folgt, ohne einen brechenden Widerstand zu finden. Dieser Nachteil macht sich besonders recht unangenehm fühlbar, wenn es sich um die Vereinigung von Lösungen handelt, die eine starke Entwicklung von Gasen (z. B. Tonerdesulfat und Soda) zur Folge haben, und wobei eine vollständige Umsetzung und damit

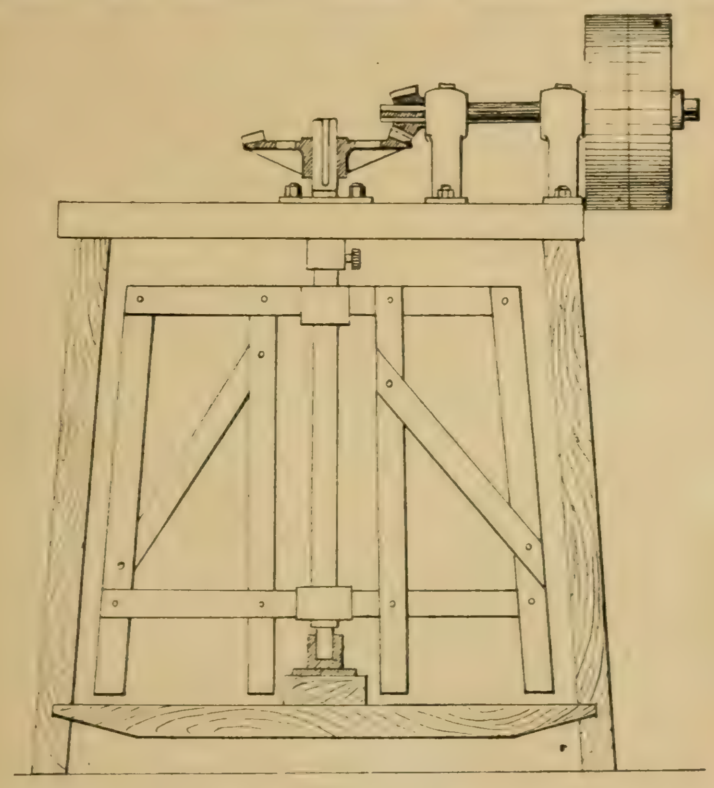


Fig. 4.

vollkommene Austreibung der gasförmigen Körper die Bedingung zur Erzielung eines guten Produktes sind. Hier bewähren sich naturgemäß am besten solche Mischvorrichtungen, welche die vereinigten Lösungen in eine quirlende oder peitschende Bewegung versetzen (Planetenrührwerke).

An der Innenwand der Bottiche angebrachte, in die Flüssigkeit hineinragende Leisten oder Bretter bewähren sich als Strombrecher recht befriedigend[1].

[1] Hermann Fischer. Mischen, Rühren, Kneten und die dazu verwendeten Maschinen. Leipzig, Spamer.

In größeren Fabrikanlagen werden die Bottiche am praktischsten in Reihen nebeneinander so aufgestellt, daß je vier Bottiche eine Gruppe bilden, und daß zwischen den einzelnen Gruppen wieder ein Durchgang angeordnet ist. In der Mitte zwischen der Bottichreihe verlaufen die Wasser- und Dampfrohre, von denen nach jedem einzelnen Bottich eine Leitung mit Hahn bzw. Ventil sich abzweigt. Über den Rohren ist unter der Decke des Gebäudes die Transmissionswelle angeordnet, welche die sämtlichen Rührwerke, die natürlich einzeln ein- und ausgerückt werden können, treibt. Die Bottiche werden nicht zu ebener Erde, sondern auf einem etwa 2 m hohen, aus Holz, Eisen oder Mauerwerk errichteten Aufbau aufgestellt, und vor bzw. unter diesem Aufbau stehen die Filtervorrichtungen, Pressen usw., durch welche der Farbbrei von dem ihm anhaftenden Wasser möglichst befreit wird, bevor er in die Trockenkammern gelangt. Das Abziehen des geklärten Waschwassers geschieht dann durch Heber, die auf dem oberen Rande des Bottichs verstellbar so eingerichtet werden, daß sie die klare Flüssigkeit möglichst vollständig vom Niederschlag abheben. Das ablaufende Waschwasser läßt man frei auf den asphaltierten Boden fließen, der so angelegt ist, daß er, nach der Mitte zu geneigt, das Wasser in unterirdische Abzüge leitet. Die Öffnung zum Ableiten des Farbebreies befindet sich im Boden des Bottichs, an dem ein Stutzen mit Hahnverschluß angebracht ist, durch welchen mittels einer Schlauchleitung der Farbebrei in Filterbeutel, Nutschen, Filterkasten oder Filterpressen abgeführt wird.

Das Auflösen der Salze und Teerfarbstoffe, Farbholzextrakte usw., welche zur Herstellung der Körperfarben dienen, geschieht gewöhnlich mit heißem, selbst kochendem Wasser und nur selten ist eine schnelle und vollständige Lösung auf kaltem Wege zu erzielen. Wenn aber die Verwendung kalter Lösungen, wie z. B. bei Chromgelben, Chromgrünen und vielen Farblacken usw. vorgeschrieben ist, so müssen die heißen Lösungen so lange mit kaltem Wasser versetzt werden, bis die geeigneten Temperaturgrade eben erreicht sind. Es ist deshalb nicht gleichgültig, wie groß die Gefäße, in welchen man die Auflösungen vornimmt, gewählt werden, was natürlich auch von der Größe des Ansatzes, d. h. also der zur Verwendung kommenden Salzmenge abhängt.

Bei nicht allzu großen Ansätzen verwendet man in den meisten Farbenfabriken mit Vorliebe ganze, oben offene oder auch abgeschnittene Petrolfässer, weil diese gewöhnlich aus sehr festem Material und sehr solid gearbeitet sind. Anderseits lassen sie sich aber auch wegen ihrer handlichen Form leichter transportieren, als jede andere Art von Gefäßen aus demselben Material. Ist man dagegen gezwungen, größere Ansätze zu machen, so empfiehlt es sich, ein besonderes System von Lösungsgefäßen in der Mitte des Arbeitsraumes aufzustellen, hoch genug, um die fertigen Lösungen bequem

in die betreffenden Fällbottiche leiten zu können. Die Zuleitung geschieht dann am zweckmäßigsten mittels geeigneter hölzerner Rinnen. Dampf zum Erhitzen oder längeren Kochen der Lösungen, sowie kaltes Wasser zum Verdünnen müssen in ausreichender Menge stets vorhanden sein. Die Zahl der Gefäße, in welchen die Auflösungen vorgenommen werden sollen, hängt selbstverständlich von der für die Darstellung der betreffenden Farben nötigen Rohmaterialien ab, und es können gemeinsame Lösungsgefäße nur für solche Farben verwendet werden, welche ihrer Zusammensetzung und damit ihrer Herstellungsweise nach verwandt sind, also zu einer bestimmten

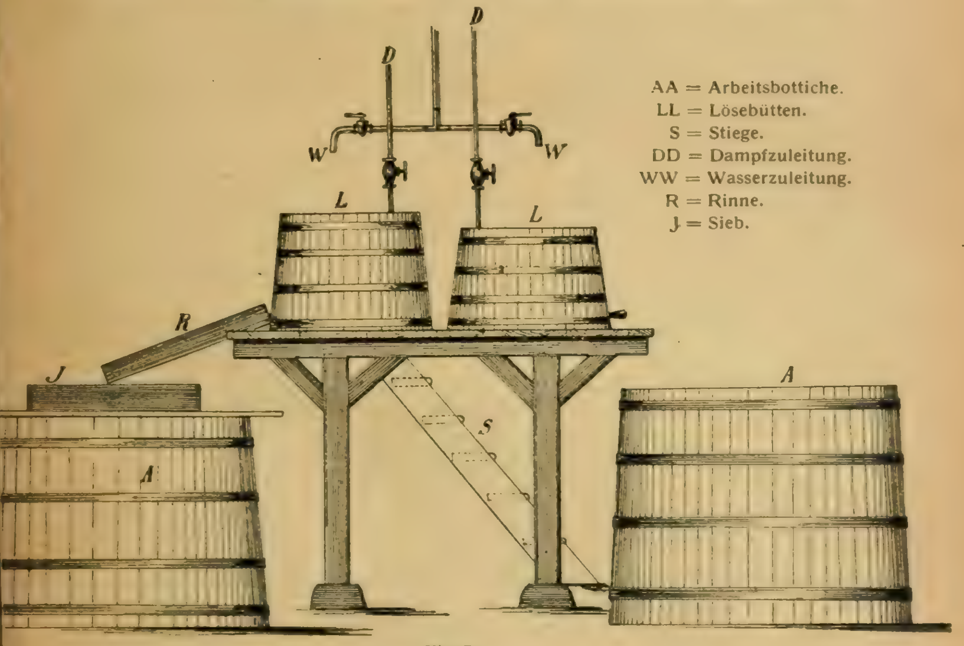


Fig. 5.

Gruppe gehören, z. B. die verschiedenen und zahlreichen Arten von Chromgelb, deren Erzeugung zumeist mit denselben Rohmaterialien bei verschiedenen Temperaturen geschieht.

Die Dampfrohre sollten, aus früher schon erwähnten Gründen, wenigstens so weit, als sie mit den Lösungen direkt in Berührung kommen, aus Kupfer, Blei oder besser noch aus Porzellan hergestellt sein, sich bequem anschrauben und nach Fertigstellung der Lösungen wieder abnehmen lassen.

Die Anordnung eines Systems von mehreren Lösungsgefäßen ist in Fig. 5 dargestellt und wohl ohne weitere Erklärung verständlich. Je nach der Größe des Betriebes erfährt natürlich die Anordnung der Lösungsgefäße eine entsprechende Veränderung, die sich sowohl nach

der Größe der Ansätze, als auch nach der Häufigkeit, mit welcher diese sich wiederholen, richten muß. In sehr großen Farbenfabriken, die eine Trennung der Farben nach Gattungen oder nach anderen Grundsätzen vornehmen können, werden beispielsweise die sämtlichen Lösungsgefäße in besonderen Stockwerken über den Arbeitsbottichen aufgestellt und die Ableitung der Lösungen durch gemeinschaftliche Rohre bewerkstelligt, die wiederum nach verschiedenen Richtungen Abzweigungen für jeden besonderen Bottich besitzen usw. Da die mehr oder minder große Bequemlichkeit und Wirtschaftlichkeit solcher Einrichtungen von der Menge der regelmäßig herzustellenden Farben und der Ausdehnung der zur Verfügung stehenden Räumlichkeiten abhängig ist, so kann ihrer hier nur Erwähnung, ohne ein Eingehen auf ihre Vor- oder Nachteile, geschehen.

Es sei darauf hingewiesen, daß das Lösen mancher Salze in Metallgefäßen unter Umständen arge Störungen hervorrufen kann, dann nämlich, wenn die Lösung das Metall des Gefäßes angreift. Würde man z. B. Alaun in einem eisernen Gefäße lösen, so würde die Lösung Eisen aufnehmen und für Farben, deren Tönung durch die Gegenwart von Eisen verändert wird, nicht brauchbar sein. Ebensowenig dürfte man Kupfervitriol in eisernen Kesseln lösen, da hierbei ebenfalls Eisen in Lösung gehen und metallisches Kupfer ausgeschieden würde. Wenn man also aus irgendeinem Grunde nicht alle Lösungen in Holzgefäßen vornehmen will, was aber ohne Frage das Zuverlässigste ist, so sei man in der Auswahl der Metallgefäße sehr vorsichtig. Als solche haben sich die Bleigefäße oder mit dünnem Bleibleche ausgelegte Holzgefäße noch am besten bewährt. Für viele Zwecke, besonders in kleineren Betrieben, eignen sich auch innen und außen emaillierte Eisen- sowie Tongefäße.

Beim Auflösen der technisch reinen Salze — und mit solchen hat man es ja in der Fabrikation fast ausschließlich zu tun — ist zu berücksichtigen, daß sie sehr oft mechanische Verunreinigungen enthalten, wie Sand, Holzteilchen usw., die natürlich nicht in böswilliger Absicht zugemischt zu sein brauchen, sondern oft zufällig bei der Fabrikation oder Verpackung hineingekommen sind, ein Umstand, der wohl bei der sorgfältigsten Darstellungsweise nicht vermieden werden kann. Anderseits verändern sich aber auch einige Salze durch längeres Stehen an der Luft, verwittern, zerfließen oder oxydieren sich, in welch letzterem Falle Verbindungen entstehen können, die in Wasser vollständig unlöslich sind (z. B. Eisenvitriol). Schließlich kommt es auch häufig vor, daß durch Fahrlässigkeit der Arbeiter in den Farbenfabriken selbst Fremdkörper in die Rohmaterialien geraten, die, wenn sie in die Farben gelangen, diese zum mindesten minderwertig erscheinen lassen würden. Lösungen in nicht destilliertem Wasser fallen oft trübe aus. Enthält das Wasser z. B. Kalk, so wird sich, wenn schwefelsaures Natron darin gelöst wird, unlöslicher schwefelsaurer Kalk ausscheiden, und es ist somit auch auf

solche Erscheinungen Rücksicht zu nehmen, sofern sie in auffälliger Weise auftreten.

Es ist daher nötig, die Lösungen solch unreiner Salze vor ihrer Verwendung zu filtrieren, oder wenn die großen Mengen der Flüssigkeiten dies nicht zulassen, die Fremdkörper durch Absetzenlassen zu entfernen. Letzteres geschieht meistens in genügend vollkommener Weise dadurch, daß man die fertige Lösung längere Zeit stehen läßt, wobei sich die Verunreinigungen mehr oder weniger rasch zu Boden setzen. Die Gefäße, welche solche Lösungen enthalten, müssen dann dicht über dem Boden mit einem Hahne oder auch nur mit einem Zapfen versehen sein, durch welchen man die „geklärte" Flüssigkeit in den Arbeitsbottich ablassen kann. Da hierbei jede Erschütterung vermieden werden muß, so stellt man die Klärgefäße gleich anfangs so auf, daß ihr Ausflußhahn um ein geringes höher als die Kante des Fällbottichs zu stehen kommt. Bei der Anordnung der Lösungsgefäße in Fig. 5 ist auf diesen Umstand dadurch Rücksicht genommen, daß die Höhe des Aufbaues, worauf sich die Gefäße befinden, diejenige des größten Arbeitsbottichs noch um einiges überragt.

Um namenlich kleinere Mengen von Lösungsflüssigkeiten von ihren mechanischen Verunreinigungen zu befreien, bedient man sich praktisch enger Haarsiebe oder über Rahmen — sogenannte Tenakel — gespannter, weitmaschiger, am besten reinwollener Filtertücher, durch welche man die Lösungen filtriert.

Dies hat aber auch stets dann zu geschehen, wenn man von der Reinheit des betreffenden Salzes schon von vornherein überzeugt sein sollte, denn es ist während des längeren Umrührens bei dem Lösungsvorgange keineswegs ausgeschlossen, daß auch dadurch Verunreinigungen in die an und für sich reine Lösung gelangen können. So lösen sich z. B. infolge des fortgesetzten Umrührens öfter kleine Holzsplitterchen von dem Rührscheite oder den Wänden des hölzernen Gefäßes ab, welches zum Auflösen dient, und wie groß unter Umständen die Menge dieser Holzteilchen sein kann, zeigt nur zu oft eine genauere Untersuchung des Rückstandes, der auch bei den vorher als vollkommen rein bekannten und angesehenen Salzen im Siebe verbleibt. Man tut daher gut, wenn man bei der Anfertigung der Siebe besonders für Lösungen das feinste Gewebe auswählt, das für diese Zwecke noch geeignet ist. Solche Siebe hält man sich mehrere im Fabrikationsraum, für die verschieden gefärbten Lösungen je eines, wobei die viereckige Form der Siebrahmen der runden schon deshalb vorzuziehen ist, weil man sich erstere leicht selbst anfertigen kann.

Beim Gebrauch werden die Siebe auf zwei parallel liegende, mit Querleisten beweglich verbundene, glattgehobelte Latten (Fig. 6) gestellt, welche lang genug sein müssen, um für die Breite des betreffenden Arbeitsbottichs auszureichen.

Die Art und Weise, wie die einzelnen Salze, besonders aber in welchen Wassermengen sie zu lösen sind, kann übersichtlicher und verständlicher bei den betreffenden Farben, zu deren Herstellung sie dienen, besprochen werden.

Es erübrigt uns an dieser Stelle nur noch, einige praktische Winke für das Verdünnen der verschiedenen Mineralsäuren, die in der Farbenfabrikation eine häufige Anwendung finden, zu geben. Da verdünnte Säuren in der Regel Holz erst nach längerer Zeit angreifen, so kann man eine Verdünnung ohne Sorge in Holzgefäßen, Bottichen usw. vornehmen, zumal ein längeres Stehen darin ausgeschlossen ist. Als Gesetz beim Verdünnen von Säuren mit Wasser muß gelten, daß dieses niemals in die Säure gegossen werden darf, sondern umgekehrt stets die Säure in das schon im Bottich bereitgehaltene Wasser. Diese Regel ist besonders beim Verdünnen von konzentrierter Schwefelsäure mit Wasser zu beobachten, da

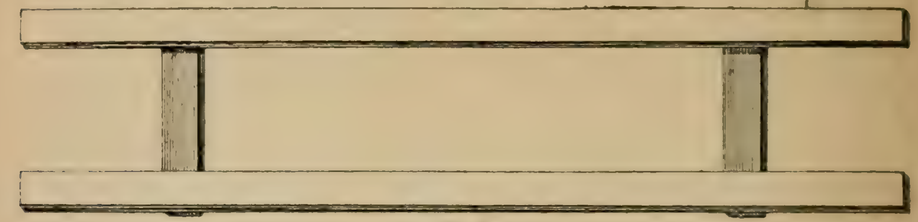


Fig. 6.

hierbei stets eine erhebliche Erhitzung eintritt, und zwar steigt diese um so höher, je mehr in der Mischung die Säuremenge gegenüber derjenigen des Wassers zunimmt. Wenn man also das Wasser in die Säure gießen würde, so muß natürlich die Erhitzung am stärksten sein, solange dabei die Säure in bedeutendem Überschuß vorhanden ist. Die plötzliche Überführung des Wassers in Dampf, die infolge der starken Erhitzung vor sich geht, kann so intensiv auftreten, daß die Säure mit großer Gewalt aus dem Gefäße getrieben wird. In der Tat sind auf diese verkehrte Behandlungsweise eine Menge Unglücksfälle zurückzuführen, und da sich diese immer wiederholen, so mag an dieser Stelle besonders auf die Gefährlichkeit derartiger unvorsichtiger Verfahren aufmerksam gemacht werden. Ganz unzulässig sind nach dem Gesagten natürlich etwaige Verdünnungen mit warmem oder gar heißem Wasser.

b) Das Zusammensetzen der Körperfarben.

Nachdem wir die Fertigstellung der verschiedenen Lösungen kennen gelernt haben, behandeln wir nunmehr die eigentliche Herstellung der Körperfarben, die für jede auf einer nach bestimmten Gesetzen vorzunehmenden Vereinigung jener Lösungen beruht. Maßgebend ist hierbei die Reihenfolge, in welcher die Zugabe der einzelnen

Lösungen zu geschehen hat, und diese ist in der Zusammensetzung der Körperfarben so genau begründet, daß ein Abweichen sehr oft entweder zu gar keinem Resultate führt, oder ganz andere Produkte entstehen läßt, als die erwarteten. Da jedoch diese Reihenfolge bei den verschiedenen Farben verschieden ist, so muß ihre nähere Beschreibung besser bei den betreffenden Farben stattfinden, während es hier nur unsere Aufgabe sein kann, die allgemeine technische Seite der Frage, wie die Vereinigung der Lösungen am zweckdienlichsten zu bewerkstelligen ist, eingehender zu beleuchten.

Wir kennen im allgemeinen zwei Wege, nach welchen die Vereinigung der Salzlösungen in der Praxis zu geschehen pflegt, und zwar können wir sie entweder getrennt, eine nach der anderen zugeben, oder aber sie gemeinsam, d. h. zu gleicher Zeit, zusammenfließen lassen.

Bei dem ersteren Verfahren befindet sich die zu fällende Lösung bereits fertig im Arbeitsbottich und wird durch die andere, welche wieder selbst aus mehreren vereinigten Lösungen bestehen kann, unter Umrühren niedergeschlagen. Dies Verfahren ist das einfachere und daher in der Praxis am häufigsten befolgte.

Bei der zweiten Methode läßt man durch gleichzeitiges Entfernen der Zapfen oder Öffnen der Hähne der Sammelgefäße die Flüssigkeiten in den Fällbottich abfließen. Dabei sind natürlich gleich große Ausflußöffnungen und gleiche Mengen der Lösungen Bedingung, denn sonst könnte es vorkommen, daß eine oder die andere der Flüssigkeiten zeitweilig im Überfluß auftritt, was gerade in vielen Fällen aufs strengste zu vermeiden ist. Aus dem Gesagten geht ohne weiteres hervor, daß dieses Verfahren nicht nur eine umständliche Einrichtung, sondern auch einen größeren Aufwand an Zeit und Sorgfalt erfordert, als das erstere. Man wendet es daher nur da an, wo es für die Erzielung ganz bestimmter Produkte eine notwendige Vorbedingung ist.

Hat man die Standgefäße der Lösungen mit entsprechend kleinen Abflußöffnungen versehen, so ist in einzelnen Fällen das eben beschriebene Verfahren dem ersteren insofern überlegen, als das Zufließen in dünnem, gleichmäßigem Strahle oft von recht günstigem Einfluß auf die Feinheit des Korns und damit auf den vom Verbraucher oft verlangten glatten Bruch der Farbe zu sein pflegt. Ein gleichmäßiges Zugießen der Flüssigkeiten mit der Hand ist aber natürlich nicht gut durchführbar, die Bildung des Niederschlages geht dadurch wechselnd, bald in feinerer Verteilung, bald in massigen Schichten vor sich, und der Bruch der fertigen trockenen Stückware wird dadurch uneben, strahlig oder zackig. Übrigens sind es heute nur noch wenige Körperfarben, bei welchen man von einer glatten Bruchfläche ihrer Stücke auf eine besondere Feinheit des Kornes schließt und unter diesen sind es wieder vorzugsweise die hellen Chromgelbe und die verschiedenen Arten von reinem Pariserblau,

welchen die Eigenschaft eines sehr glatten Bruches, die nötige Feinheit des Kornes vorausgesetzt, zukommen kann. Im allgemeinen ist aber die glatte Bruchfläche der Stücke zu sehr in der Struktur der betreffenden Farbe begründet, als daß damit immer ein untrüglicher Schluß auf deren Feinheit zulässig wäre, denn die meisten Farbkörper können erfahrungsgemäß genau in derselben Feinheit und Deckfähigkeit wie helle Chromgelbe und Pariserblau dargestellt werden, ohne daß es möglich ist, glatte Bruchflächen ihrer Stücke zu erzielen, aus dem einfachen Grunde, weil die Struktur dieser Farben zu lose ist, um kompakte Stücke zu bilden.

Die Nachteile, welche dem ersteren Verfahren bei der Vereinigung der Lösungen anhaften, können wir auf zweierlei Art beseitigen; einmal dadurch, daß wir die Lösungen selbst in möglichst verdünntem Zustande herstellen und zweitens dadurch, daß wir durch fortgesetztes energisches Umrühren der Flüssigkeiten für eine sehr rasche Verteilung der gefärbten Stoffe sorgen. Anhaltendes und gründliches Umrühren der Flüssigkeiten ist bei den Fällungen der Farben mit wenigen Ausnahmen von so weittragender Bedeutung, daß nicht genug auf diese Tatsache hingewiesen werden kann, und man kaum zu befürchten braucht, in dieser Hinsicht des Guten zuviel zu tun. Zuvörderst bezweckt ein durchgreifendes Umrühren eine innigere Mischung der Flüssigkeiten und damit, wie wir schon gesehen haben, in der Folge eine feinere Verteilung der niederfallenden Substanzen, die bei der Wertbestimmung der Farben nicht weniger ausschlaggebend ist, als die Lebhaftigkeit oder das Feuer ihrer Färbung. Wenn der günstige Einfluß gründlichen Umrührens schon bei der Darstellung einheitlicher Farbkörper von so großer Wichtigkeit ist, so muß er es noch mehr bei den zusammengesetzten Farben sein, denn dort handelt es sich neben feinster Verteilung des entstehenden Niederschlages auch noch um deren innigste Vermischung mit den übrigen, meistens als Träger (Substrat) dienenden Substanzen. Es ist keine geringe Zahl von Körperfarben, welche in der Weise erzeugt wird, daß der reine Farbstoff aus den entsprechenden Lösungen direkt auf seine Basis, Schwerspat, Leichtspat, Bleiweiß, Lithopon, Mennige, Kalzit usw. niedergeschlagen wird, und da diese Substanzen infolge ihrer zumeist sehr hohen spezifischen Schwere gegenüber der Niederschlagssubstanz die Neigung haben, sich rasch und ungemein fest auf den Boden des Ansatzbottichs abzusetzen, so ist ein anhaltendes Umrühren der Flüssigkeiten, in welche sie verteilt sind, schon deshalb erforderlich, um dieses Absetzen während der Farbstoffällung zu verhindern.

Die Darstellung der zusammengesetzten Körperfarben, welche als mehr oder weniger verdünnte reine Farbkörper angesehen werden können, z. B. geringere Sorten von Chromgelb, Bremerblau, Pariserblau, Chromgrün usw. gründet sich vor allem auf die Erfahrung, daß eine innigere Vermischung der reinen Körperfarben mit ihren Ver-

dünnungsmitteln weit leichter auf nassem Wege erzielt werden kann, als dies im trockenen Zustande mit den einzelnen Bestandteilen möglich wäre. Zu diesem Zwecke werden diejenigen Körper, welche als Zusatz- oder Verdünnungsmittel dienen sollen, mit Wasser angerührt, in dem Arbeitsbottich verteilt, durch fortwährendes Umrühren im Wasser aufgeschlämmt erhalten und dabei die färbenden Substanzen aus ihren Verbindungen direkt darauf niedergeschlagen. Hierbei wird das Substrat mit wenigstens einer Salzlösung in unmittelbare Berührung gebracht und dann gewissermaßen wie selbst in Lösung befindlich angesehen und dementsprechend behandelt. Wird nun die Salzlösung, in welcher das Verdünnungsmittel verteilt ist, mit einer anderen Lösung gefällt, so umhüllt der entstehende gefärbte Niederschlag jedes einzelne Teilchen des Trägers derart, daß die ursprüngliche Färbung des letzteren verschwindet und in die des betreffenden Niederschlages aufgeht. Von der ursprünglich helleren oder dunkleren Färbung des Verdünnungsmittels hängt es ab, ob die entstehende neue Farbe, welche natürlich als eine Mischung (Gemenge) aufzufassen ist, heller oder dunkler als im reinen Zustande erscheint.

Es ist einleuchtend, daß die Umhüllung — um bei diesem Ausdrucke zu bleiben — der einzelnen Partikelchen des Substrates um so vollkommener sein muß, je feiner einerseits die Verteilung des erzeugten, färbenden Niederschlages und je loser anderseits diejenige des Verdünnungsmittels gehalten wird. Beides wird aber nur dann in praktisch vollkommener Weise erreicht, wenn man erstens gleich von vornherein stark verdünnte Salzlösungen verwendet, und zweitens die ganze Flüssigkeit im Ansatzbottich in fortgesetzt lebhafter Bewegung erhält — mit anderen Worten, sowohl während des Fällungsprozesses, als auch noch nach seiner Beendigung anhaltend und gründlich umrührt.

Weitgehende Verdünnung der zu fällenden Salzlösungen und ununterbrochenes emsiges Umrühren während und nach der Entstehung der Farben sind also die ersten Bedingungen zur Erzielung eines tadellosen Produktes, und in allen jenen Fällen, wo ein teilweises oder gar völliges Mißlingen des Ansatzes stattfindet, kann man fast immer den Mißerfolg auf die Vernachlässigung einer oder der anderen der obigen Bedingungen zurückführen.

Die hier aufgestellte Regel gilt mit wenigen Ausnahmen für alle Körperfarben, welche auf dem Wege des Fällungsverfahrens gewonnen werden, gleichgültig, ob sie in reinem Zustande oder in Mischungen mit fremden Körpern darzustellen sind.

Um bei der Fällung von anorganischen oder organischen Körperfarben (Farblacken) eine besonders feine Verteilung und damit feurigere Tönungen zu erzielen, soll man nach dem D.R.P. 189269 von Knueppel die zur Fällung dienenden Salzlösungen durch ein senkrechtes, unten in ein horizontales Kreuz auslaufendes und in

die zu fällende Flüssigkeit eintauchendes, mit Öffnungen versehenes Rohr mittels eines ununterbrochenen Luftstromes einblasen. Mit diesen Lösungen kann man gleichzeitig eine Lösung von Olein in Alkohol in die Fällung einführen.

Da es in der Praxis unter Umständen mit gewissen Schwierigkeiten verknüpft sein kann, für jedes der einzelnen oder wenigstens für die ihrer chemischen Zusammensetzung nach zu einer Gruppe gehörenden Salze so geräumige Lösungsgefäße zu halten, wie sie die stark verdünnten Lösungen erfordern — so läßt sich mitunter diesem Übelstande dadurch abhelfen, daß man den Ansatzbottich, der dann allerdings sehr geräumig sein muß, bis zur Hälfte seines Inhalts mit Wasser auffüllt und die zu fällende Salzlösung durch ein feines Sieb zulaufen läßt.

Auf diese Weise schafft man sich den Vorteil, wenigstens eine Lösung in weit größerem Maße verdünnen zu können, als dies bei der gewöhnlichen Fabrikationseinrichtung in besonderen Lösungsgefäßen möglich wäre, welcher Umstand wiederum gestattet, die zweite Lösung konzentrierter halten zu dürfen, ohne daß man einen Nachteil für die entstehende Farbe daraus ableiten müßte. Denn es ist für das günstige Gelingen erfahrungsgemäß ganz gleichgültig, ob eine Farbe aus Lösungen, welche jede für sich möglichst verdünnt ist, erzeugt wird, oder ob zu demselben Zwecke eine Lösung doppelt, drei- oder mehrfach so stark gehalten wird als die andere: Maßgebend für ein befriedigendes Resultat ist immer nur die gesamte Wassermenge, in welcher eine Farbe erzeugt worden ist.

Ein Beispiel dient am besten zum Verständnis des eben Gesagten. Gesetzt, eine bestimmte Sorte Chromgelb sei nach Vorschrift mit 2000 Liter Wasser darzustellen. Es wird nun für die Färbung des entstehenden Gelbs ohne Einfluß sein, ob wir einmal den Bleizucker in 1000 Liter Wasser lösen und das entsprechende Quantum Kaliumchromat in derselben Menge, oder ob wir den Bottich erst mit 1000 Liter Wasser anfüllen und anderseits Bleizucker und Kaliumchromat in je 500 Liter Wasser auflösen und damit die Fällung vornehmen, denn die gesamte, für die Darstellung vorgeschriebene Wassermenge beträgt in Wirklichkeit — so oder so — 2000 Liter. Wir können dieses Verhältnis mit Rücksicht auf eine beschränktere Fabrikationseinrichtung sogar noch günstiger gestalten, indem wir z. B. in den Arbeitsbottich 1500 Liter Wasser laufen lassen und jedes Salz für sich in je 250 Liter Wasser lösen usw.

Mit dieser Teilungsmöglichkeit der zum Auflösen der Rohmaterialien vorgeschriebenen Wassermengen ist uns, wie ersichtlich, ein Mittel an die Hand gegeben, den Rauminhalt der Lösungsgefäße auf das geringste noch zulässige Maß herabzudrücken, ein Umstand, der für diejenigen Farbenfabriken, welche mit einem kleineren Kapital zu arbeiten gezwungen sind oder unter Raummangel leiden, immerhin von einiger Bedeutung sein kann.

Wie früher schon bemerkt, ist es bei der Darstellung der Mischfarben von besonderer Wichtigkeit, die Rohmaterialien, wie Schwerspat, Gips, Kreide, Kaolin, Ton usw., welche das Zusatzmittel bilden sollen, in die geeignete fein verteilte Form überzuführen, welcher Bedingung in der einfachsten Weise genügt werden kann, wenn man die abgewogene Menge der Zusatzstoffe zuerst in einem passenden Holzgefäße — am besten eignet sich dazu ein abgeschnittenes Petrolfaß — zu einer gleichmäßigen Paste anteigt, die man dann mit Wasser so weit verdünnt, bis sie eine so dünnflüssige Konsistenz angenommen hat, daß es diese gestattet, die Flüssigkeit mittels eines Schöpfbechers oder dergleichen durch ein feines Sieb in den Ansatzbottich zu schlämmen. Befindet sich der letzte Rest der Flüssigkeit im Bottich, so läßt man, sofern dies nicht schon vorher geschah, die vorgeschriebene Menge Wasser unter Umrühren zufließen. Die auf solche Weise erzielte Verteilung des Zusatzstoffes ist in den meisten Fällen vollkommen genügend, um die Aufnahme des färbenden Niederschlages zu gestatten.

Das eben Gesagte gilt hauptsächlich von jenen Mineralien, welche sich schon im trockenen Zustande ohne besondere Mühe vermahlen lassen und als feines Pulver den beschriebenen Schlämmvorgang schon an und für sich bedeutend erleichtern. Diese Materialien, zu denen in erster Linie Schwerspat, Leichtspat (Gips), Kreide usw. zu rechnen sind, setzen infolge ihrer kristallinischen Beschaffenheit dem Anteigen mit Wasser nur geringe Schwierigkeiten entgegen, während dies bei den meisten tonartigen Rohstoffen, vorwiegend aber bei den sehr fetten Tonen selten zutrifft. Da diese nicht immer trocken vermahlen werden können, so geschieht ihre Anwendung fast ausschließlich in der Form von unregelmäßigen Stücken und Brocken, wodurch die Schwierigkeit ihrer Verarbeitung in der beschriebenen Weise noch um ein Erhebliches vermehrt werden würde, wenn nicht gerade den Tonarten die Eigenschaft zukäme, bei längerem Stehen mit Wasser von selbst eine weiche, teigartige Beschaffenheit anzunehmen. Wir kennen diesen Vorgang in der Technik unter der Bezeichnung des „Aufweichens“ oder „Weichens“ der Tone. Aber auch dann, wenn dieser Zustand erreicht ist, ist die Verarbeitung, besonders der fetten Tone, noch immer mit gewissen Schwierigkeiten insofern verknüpft, als der durch das Aufweichen entstandene Teig in der Regel so schleimig und zähe ist, daß es eines sehr großen Aufwandes von Zeit und Wasser bedarf, um den Tonschlamm durch ein derartig feines Sieb, wie es die zu erreichende feine Verteilung erfordert, hindurchlaufen zu lassen. Diese schwierige Arbeit wird jedoch bedeutend vereinfacht, wenn man die weitere Verteilung der Tonpaste auf einer größeren Trichtermühle (Fig. 7) oder, was gewöhnlich bei ausgedehnteren Betrieben der Fall ist, auf einer sogenannten Naßmühle (Fig. 8), Kugelnaßmühlen, Knetmaschinen usw. vornimmt.

Die erstere, die auch zum Verreiben von trockenen Farben mit Firnis dient, ist jedem Maler und Anstreicher bekannt, und da ihre Verwendung eine so allgemeine geworden ist, daß wohl jede bessere Farbenhandlung mehrere Exemplare davon besitzt, können wir hier von einer näheren Beschreibung dieser Maschine absehen.

Die Naßmühle gleicht grundsätzlich vollkommen einem Mahlgange, wie solche zum Vermahlen von Getreide, Lohe, Farbhölzern, trockenen Farben usw. weit verbreitete Anwendung finden. Auch hier ruht der Läufer A (s. Fig. 8) mittels einer Haue, die in ihm lose oder fest eingelassen werden kann, in freier Schwebe auf einer

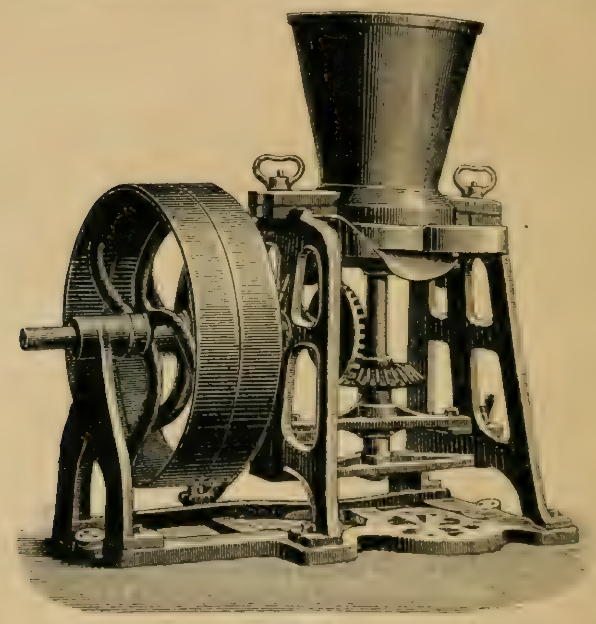


Fig. 7.

vertikal verstellbaren Achse E, die durch das Richteisen R und die Stellschraube S eingestellt werden kann. Der Bodenstein B besitzt rings um seine Peripherie eine entsprechend tief eingeschnittene Fuge, um den bottichartigen, mit eisernen Reifen zusammengehaltenen Holzmantel C wasserdicht befestigen zu können. Der Antrieb des Läufers geschieht mit Hilfe der Vertikalachse E durch Kammräder, die mit einer Ausrückvorrichtung versehen sein müssen.

Bei der Arbeit mit dem Naßgange füllt man den Bottich C zunächst etwa bis zur Hälfte mit Wasser auf und setzt den Läufer in Bewegung, wodurch das Wasser selbst allmählich der Richtung dieser Bewegung folgt. Dann gibt man nach und nach die zu schlämmenden Materialien zu. Die Schütze D, ein, wie die Zeichnung zeigt, aus-

geschnittenes, mit Löchern versehenes, ziemlich dickes Brett aus besonders festem Holze, dient dazu, die kreisförmige Bewegung der Flüssigkeit zu unterbrechen und diese dadurch in die Brust des Läufers zu leiten, womit zugleich der feste Körper zwischen Bodenstein und Läufer geführt und hier vermahlen wird. Da dieser Kreislauf stets von neuem stattfindet, so genügt oft geringe Zeit, um auch

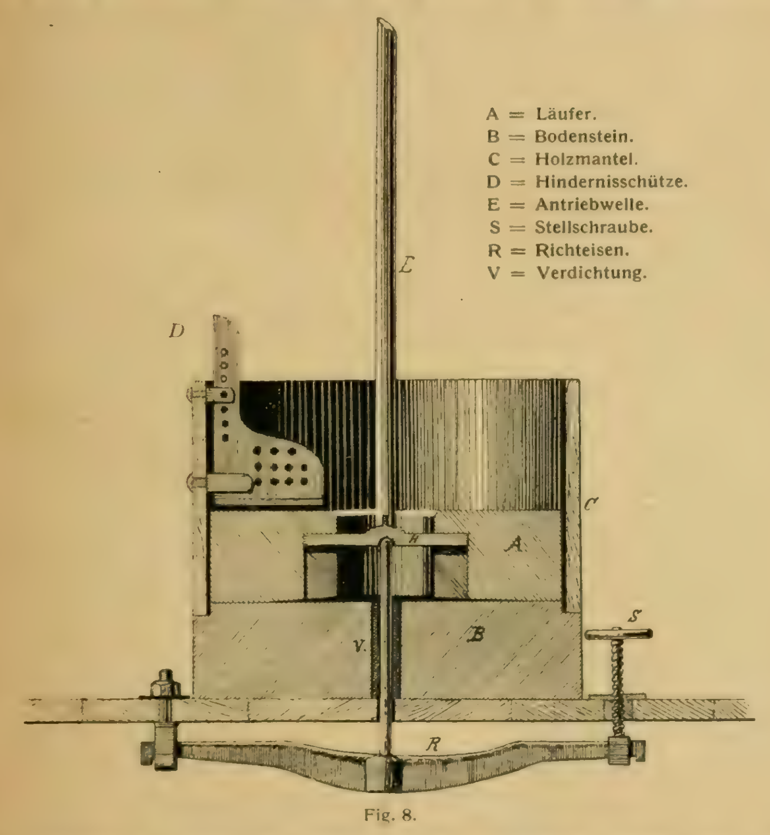


Fig. 8.

die zähesten Materialien mittels des Naßganges in eine fein verteilte, gleichmäßige, mehr oder weniger dünnflüssige Masse zu verwandeln. Diese wird nach Beendigung des Schlämmens durch einen Zapfen oder Hahn in ein untergestelltes Gefäß abgelassen.

c) Das Auswaschen der Farben.

Nach Beendigung des Bildungsvorganges der Farben müssen diese zur Entfernung der nebenbei entstehenden, beim Fällungsverfahren ausschließlich im gelösten Zustande befindlichen Salze zu mehr oder weniger wiederholten Malen ausgewaschen (ausgesüßt)

werden, welche Verrichtung vorzugsweise mit reinem Wasser, seltener mit anderen Flüssigkeiten vorgenommen wird. Je nach der Darstellungsweise der betreffenden Farben oder ihrer Empfindlichkeit gegen höhere Temperaturen und der damit verbundenen Veränderlichkeit des Tones, bedient man sich beim Auswaschen des kalten oder heißen Wassers, und in beiden Fällen ist sowohl die Dauer als auch die Wirkung ganz genau dieselbe; denn der glatte und rasche Verlauf des Auswaschens fällt in der Farbenfabrikation nur in ganz vereinzelten Fällen mit der Einhaltung bestimmter Temperaturen zusammen. Wenn letztere dennoch bei gewissen Farben vorgeschrieben sind, so ist dies stets darin begründet, daß die betreffenden Verbindungen durch andere als die angegebenen Temperaturen bei einer oder der anderen ihrer Eigenschaften, welche die Technik bei Verwendung der fertigen Farben von diesen fordert, ungünstig beeinflußt werden.

Die Dauer des Auswaschens richtet sich zunächst nach der physikalischen Eigenart des betreffenden Niederschlages und zwar hauptsächlich danach, ob er ein höheres oder geringeres spezifisches Gewicht besitzt, ob der Niederschlag eine mehr oder weniger ausgeprägte kristallinische Beschaffenheit zeigt, und ob die bei der Fällung entstehenden Nebenprodukte in derartiger Menge und Konzentration vorhanden sind, daß sie das Absetzen der Farben besonders erschweren usw. Während spezifisch schwerere Farben oder solche, welchen die kristallinische Form eigen ist, in der Regel in wenigen Stunden vollkommen ausgewaschen werden können, beanspruchen andere infolge ihrer ungemein feinen Verteilung bei oft geringer spezifischer Schwere ebensoviele Tage, ja Wochen, bis sie vollständig von den ihnen anhaftenden Salzen, welche sie mit großer Hartnäckigkeit zurückhalten, durch Auswaschen befreit sind.

Das Auswaschen der Farben kann sowohl im Ansatzbottich selbst als auch auf dem Filter vorgenommen werden. Es hängt ganz von der Beschaffenheit der Farben ab, welche von den beiden Methoden man wählen will, obgleich man im allgemeinen behaupten könnte, daß eigentlich keine einen Vorzug gegenüber der anderen besitzt. Denn in der Regel setzen diejenigen Niederschläge, welche infolge ihrer Beschaffenheit an und für sich schwer auszuwaschen sind, dem Aussüßen auf dem Filter genau dieselben Schwierigkeiten entgegen, wie im Arbeitsbottiche selbst. Umgekehrt darf mit wenigen Ausnahmen behauptet werden, daß Farben, welche nach ihrer endgültigen Zusammensetzung rasch zu Boden des Ansatzbottichs gehen, auch ebenso rasch filtrieren und somit auch dem Waschwasser, das nach und nach auf das Filter gegeben wird, ungehinderten Abfluß gewähren.

Das Absetzen des Farbenniederschlages als Bodensatz geschieht um so schneller, je weiter die Auswaschbehandlung vorgeschritten ist. Denn je mehr von der Salzlösung entfernt ist, um so leichter wird das

spezifische Gewicht der immer verdünnteren Lösung, die das neu hinzugefügte Waschwasser bildet. Die Abnahme des Salzgehaltes im Waschwasser erfolgt ziemlich schnell. Nehmen wir an, in einem 160 cm hohen gefüllten Bottich sei in der Fällungsmutterlauge 10 kg Salz gelöst enthalten, und diese Mutterlauge bis auf 40 cm abgezogen. Unter Vernachlässigung der Menge der Farbmasse ist in dem Mutterlaugenrest also noch etwa $\frac{1}{4}$ des ursprünglichen Gehaltes an Salz = $2\frac{1}{2}$ kg Salz vorhanden. Dieser Rest wird nun um das Dreifache verdünnt, wieder zu einer Höhe von 160 cm mit reinem Wasser angefüllt. Ziehen wir nun dieses erste Waschwasser wieder bis auf 40 cm Standhöhe ab, so verbleibt ein Viertel von $2\frac{1}{2}$ kg = 0,625 kg Salz gelöst zurück; das zweite Waschwasser würde dann also 0,625 kg Salz in der ganzen Bottichfüllung gelöst enthalten und beim Abziehen auf 40 cm Standhöhe 0,155 kg Salz hinterlassen, eine Menge, die in den allermeisten Fällen nicht mehr von Bedeutung ist.

Vom praktischen Standpunkte ist jedoch dem Auswaschen des fertigen Niederschlages direkt im Arbeitsbottich in vieler Hinsicht der Vorzug vor dem auf dem Filter einzuräumen, und zwar ist der Grund in erster Linie die Raumersparnis, die, wie bei jeder Fabrikation, auch hier eine wichtige Rolle spielt. Um nämlich ein regelrechtes Auswaschen auf dem Filter vornehmen zu können, müßte der dünne Farbenbrei auf eine größere Zahl von Filterbeuteln verteilt werden, was ohne Inanspruchnahme ausgedehnter Raumverhältnisse nicht immer gut möglich ist. Anderseits können aber auch durch diese vielseitige Teilung des Niederschlags mancherlei Verluste um so leichter entstehen, als durch die Beengung des Fabrikationsraumes die freie Bewegung der Arbeitenden mehr oder weniger beeinflußt wird. Ebenso entstehen Verluste an Material, welches in gewisser Menge beim Entleeren der Filter immer an diesen hängen bleibt.

Noch folgewichtigere Schattenseiten zeigt aber das Verfahren des Auswaschens auf dem Filter, wenn wir uns die Theorie des Waschvorganges selbst näher vor Augen halten. Dieser wickelt sich in der Weise ab, daß die bei der Erzeugung des Niederschlages nebenbei entstehenden und ihm beigemischten (gelösten) Salze durch die wiederholt zugeführten frischen Wassermengen aufgenommen, d. h. mehr und mehr verdünnt und durch wiederholtes Ablassen der Waschwässer allmählich entfernt werden. Das Auswaschen erreicht demnach sein Ende, wenn die Mengen der in die Waschwässer übergegangenen Salze, wie wir oben gesehen haben, schließlich so geringfügige geworden sind, daß sie eine praktische Bedeutung nicht mehr haben, oder, wenn wir noch weiter gehen wollen, daß ihr Vorhandensein mit den uns zu Gebote stehenden analytischen Mitteln nicht mehr nachgewiesen werden kann. Naturgemäß sind die gelösten Salze nicht allein in der über dem Niederschlage stehenden Flüssigkeit zu suchen, sondern es enthält auch der Niederschlag selbst, je nach seiner physikalischen Eigenart, größere oder geringere

Mengen der gelösten Salze eingeschlossen. In der Tat sind, wie die Erfahrung lehrt, die gelösten Salzmengen, welche die einzelnen Partikelchen des Niederschlages in sich einschließen, um so größer, je weniger kristallinisch die Beschaffenheit des Niederschlages selbst ist, und in diesem Falle hält er dann auch um so hartnäckiger die eingeschlossenen Salze beim Auswaschen zurück. Die Entfernung dieser Salzmengen muß anderseits aber wieder um so leichter gelingen, je inniger und je öfter die Berührung der einzelnen und feinsten Partikelchen des Niederschlags mit frischem Wasser stattfindet, und dies kann in gründlicher Weise nur beim Auswaschen im Arbeitsbottich selbst der Fall sein, weil hier durch kräftiges Umrühren des ganzen Gemenges aus Bodensatz und Flüssigkeit eine Berührung des feinverteilten Niederschlags mit immer neuem Waschwasser genügend oft und lange wiederholt werden kann. Ein derartig wirkungsvolles Umrühren ist aber auf dem Filter natürlich vollkommen ausgeschlossen, was entschieden als ein Nachteil anzusehen ist.

Es könnte nun behauptet werden, daß bei letzterer Methode die zugeführten frischen Wassermengen, um durch das Filtertuch zu gelangen, sich ihren Weg durch die ganze Masse des Farbenteiges bahnen und somit ebenfalls jedes einzelne Partikelchen des Niederschlages berühren müssen, wodurch die Berührung in derselben wirkungsvollen Weise herbeigeführt werden kann. Diese Annahme ist jedoch nur dann zutreffend, wenn die Beschaffenheit des Niederschlages ein Durchsickern des Waschwassers ohne besondere Schwierigkeiten zuläßt, und in solchen Fällen steht, wie schon früher bemerkt, dieses Auswaschverfahren demjenigen im Arbeitsbottich in keiner Weise nach. Bei feinverteilten, tonigen oder schleimigen Niederschlägen, wie Pariserblau, Tonerdehydrat, Bleisulfat usw. kann dagegen sehr leicht der Übelstand auftreten, daß die Maschen des Filtertuches durch die Niederschläge selbst mehr oder minder verstopft werden, wodurch die Wirkung des Waschwassers, wenn auch nicht ganz aufgehoben, so doch erheblich verlangsamt wird. Schließlich bedarf es aber nicht einmal des Eintretens dieses Umstandes; sehr oft genügt schon die Ansammlung einer stärkeren Schicht auf dem Filter, um den Durchgang der Waschwässer derartig zu behindern, daß von einem eigentlichen Auswaschen kaum noch die Rede sein kann. Ein gründliches Abstreifen der Masse vom Filtertuche kann dann mitunter einige Abhilfe schaffen, jedoch meistens nur auf sehr kurze Zeit, denn allmählich stellt sich der erwähnte Übelstand von neuem ein. Aus dem Gesagten erhellt, daß ein Auswaschen solcher Farbkörper, welche an sich schlecht filtrieren, auf dem Filter ganz besonders aufmerksame Bedienung erheischt, die jedoch namentlich in kleineren Betrieben, wo z. B. während der Nacht selten gearbeitet wird, nicht immer erfolgen kann, ein Umstand, der mit nicht unerheblichem Zeitverluste gleichbedeutend ist.

Alle die angeführten Übelstände sind beim direkten Auswaschen

im Ansatzbottich nicht zu befürchten, und wenn sich einzelne Farbkörper auch nur äußerst langsam absetzen, so geschieht dies wenigstens unter um so gründlicherer Trennung von den anhaftenden Salzen, ohne daß dieser Vorgang noch einer besonderen Beaufsichtigung bedarf.

Die Folgen gänzlich unterlassenen oder auch nur ungenügenden Auswaschens zeigen sich meistens erst während oder nach dem Trocknen der Farben, indem diese mißfarbig und ungemein hart werden, weil der Salzrest die Farbenteilchen zusammenbackt, oder wenn sie in regelmäßige Stücke geformt waren, an deren Kanten das Ansetzen teils dunkelgefärbter, teils weißer oder metallisch glänzender Flecken und Streifen verursacht, die sich später nur durch zeitraubendes Abkratzen oder Abschaben und dann meistens noch nicht einmal vollständig entfernen lassen. Aber auch bei Teigfarben können sich die Folgen mangelhaften Auswaschens dadurch bemerkbar machen, daß sie besonders nach längerem Stehen an der Luft „aussalzen", d. h. sich mit einer Schicht feiner Kriställchen, welche manchmal flaumartig auswittern, überziehen. —

In manchen Fällen enthält die ablaufende Mutterlauge solche Arten und Mengen gelöster Salze, daß sich deren Wiedergewinnung oder Weiterverarbeitung in Anbetracht ihres Wertes als lohnend erweist, und es wäre somit wenig ökonomisch, solche Laugen ohne weiteres weglaufen zu lassen. Deren Verwertung kann entweder erzielt werden, indem man solche Mutterlaugen eindampft und das Salz durch Kristallisation abscheidet, oder daß man die Base des Salzes in einer Form ausfällt, in welcher sie direkt verwendbar wird. Enthält z. B. eine derartige Lauge noch größere Mengen Chlorbaryum, so wird man dieses mit Schwefelsäure ausfällen und auf diese Weise Blanc fixe gewinnen. Wenn man bei einer Neuanlage z. B. des Trockenraumes darauf Rücksicht nimmt, so läßt sich eine Vorrichtung zum Eindampfen — große, flache, mittels Dampfrohre geheizte Pfanne — meist in leicht zu handhabender Form anbringen. Die Bedienung geschieht nebenher und kostet fast nichts, und die Anlagekosten sind sehr bald amortisiert.

d) Filtrieren und Pressen der Farben[1].

Wenn man sich überzeugt hat, daß die Entfernung der den Niederschlägen anhaftenden Salze durch Auswaschen auf die eine oder die andere Weise genügend vor sich gegangen ist, so entsteht die nächste Aufgabe, die Farben auch noch möglichst von dem letzten Reste des vorhandenen Wassers zu befreien. Dies gelingt bis zu einem gewissen Grade mittels einer Behandlung, die wir kurzweg mit dem Namen „Filtrieren" bezeichnen, und die ausgeführt wird, indem man die den festen Körper enthaltende Flüssigkeit durch irgendeine poröse

[1] Bühler. Filtrieren und Pressen zum Trennen von Flüssigkeiten und festen Stoffen. Leipzig, Spamer.

Materie, durch deren Poren wohl die Flüssigkeit, nicht aber die festen Massen zu sickern vermögen, sich abscheiden läßt. Diese porösen Körper führen in der Technik die Bezeichnung „Filter", die durchlaufende Flüssigkeit heißt „Filtrat", die abgeschiedenen und im Filter verbleibenden festen Massen „Filtrationsrückstand".

Im Laboratorium verwendet man als Filter weißes, ungeleimtes und deshalb sehr durchlässiges Papier, Filtrierpapier. In der Technik dagegen muß man zu festeren und widerstandsfähigeren Stoffen greifen, als welche sich für unsere Zwecke besonders angefertigte, dichte, gewöhnlich dreibindige Gewebe aus Leinen, Baumwolle oder Wolle am besten eignen. Die Feinheit oder Dichtigkeit dieser Gewebe richtet sich nach der Natur der zu filtrierenden Substanzen, und es kann deshalb nicht ein und derselbe Webstoff für alle Farben Verwendung finden. Bei Farben von sehr feiner Verteilung kommt

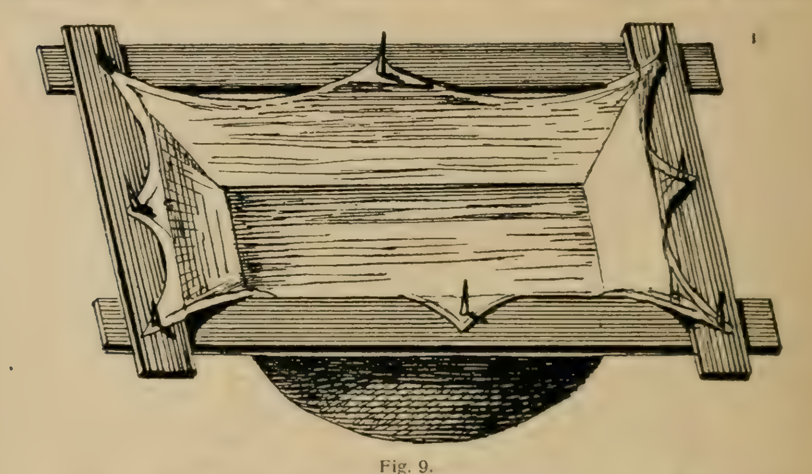


Fig. 9.

es vor, daß sie anfangs die Poren oder Maschen selbst des dichtesten Gewebes durchdringen, und das Filtrat erst dann völlig klar abfließt, wenn die Poren des Filtertuches so weit verstopft sind, daß ein Durchsickern der Farbe nicht mehr möglich ist. Anderseits kann man beim Filtrieren mancher Farben, wie Zinkgelb, Bremerblau usw. ganz einfache Leinenstoffe oder Baumwollengewebe verwenden, ohne daß ein Auftreten des eben besprochenen Übelstandes zu befürchten wäre; man wird daher aus ökonomischen Gründen für diese Farben billigere Gewebe verwenden, als sie für Farben von sehr feiner Verteilung (z. B. Pariserblau, helles Chromgelb usw.) unbedingt nötig sind.

Die Gewebe kommen sowohl in Form von viereckigen Tüchern, als auch von nach unten spitz zulaufenden Beuteln (Spitzbeutel) zur Anwendung, je nachdem es sich um größere oder geringere Mengen der zu filtrierenden Substanzen handelt. Ausschlaggebend ist bei

der Wahl der Form stets die praktischere und leichtere Entfernung des Filtrationsrückstandes, auf den es ja nur ankommt, und es muß daher in dieser Hinsicht den viereckigen Filtertüchern im allgemeinen der Vorzug gegenüber den Beutelfiltern gegeben werden, schon deshalb, weil das später zu beschreibende Abpressen der Farben rascher und bequemer in ihnen vorgenommen werden kann.

Das Befestigen der Filter geschieht in beiden Fällen auf sogenannten Tenakeln. Es sind dies Rahmen aus glattgehobelten Latten



Fig. 10.

oder Stäben und geeignetem harten Holze. An den Verbindungsstellen werden die Latten mit langen Nägeln aneinander befestigt. Die letzteren müssen mit ihren Spitzen die Stäbe so weit durchdringen, daß man beim Umkehren des Rahmens die Filtertücher oder Spitzbeutel an den vier Ecken daran aufhängen kann (s. Fig. 9).

Derartige Filtervorrichtungen bewähren sich jedoch nur dann, wenn man mit kleineren Mengen zu arbeiten hat, in einem großen Betriebe dagegen sind sie vollkommen unzureichend. Hier bedient man sich zum Filtrieren großer Massen von Farben, je nach deren Eigenschaft, rascher oder langsamer zu filtrieren, der verschiedensten Einrichtungen. Eine davon ist das Filtrieren durch Körbe. Man breitet zu diesem Zwecke große Filtertücher von quadratischer Form (1,5 bis 2 m lang und breit) in entsprechend großen, kreisrunden

Weidenkörben so aus, daß sie deren Wände nach allen Seiten hin gleichmäßig bedecken und noch etwa handbreit über den Rand des Korbes nach außenhin umgeschlagen werden können. Die noch weiter nach außen hängenden vier Enden des Filtertuches bindet man direkt unter den Henkeln der Körbe je zwei zu einem Knoten zusammen (Fig. 10) und hat auf diese einfache Art eine Filtervorrichtung geschaffen, die trotz ihrer Einfachheit allen Anforderungen entspricht.

Der erste in die Augen fallende Vorteil solcher Vorrichtung ist, daß man die Körbe ohne weiteres auf jedem eben zu Gebote stehenden Platze aufstellen kann. Wichtiger aber ist dabei die Möglichkeit, den im Filter verbleibenden Farbenteig bequem mitsamt dem Tuche herauszuheben und direkt in die Presse befördern zu können.

Wenn es sich beim Filtrieren von Niederschlägen darum handelt, gewisse Substrate, z. B. Tonerdehydrat, in größeren Mengen und in Form eines Teiges von annähernd gleichem Wassergehalte stets vorrätig zur Verfügung zu haben, so empfiehlt es sich, große, flache, hölzerne Kästen mit im Innern gerillten Wänden und durchlöchertem Boden zu verwenden, die man mit einem großen Filtertuche auslegt und in welche man die zu filtrierenden Niederschläge leitet. Eine derartige Anordnung gewährt den Vorteil, daß man den Filterapparat unmittelbar mit dem Vorratsgefäße vereinigen kann, wodurch mancher Material- und Zeitverlust vermieden wird.

Die verschiedenen Übelstände, die ohne Ausnahme einem und dem anderen Filtrationsverfahren anhaften, und die wir schon zum Teil bei der Besprechung der verschiedenen Auswaschvorrichtungen kennen lernten, haben natürlich das Bestreben gezeitigt, Apparate zu bauen, welche die genannten Mängel ganz oder doch wenigstens teilweise beseitigen sollen. Man suchte in erster Linie den bei vielen Farben ungemein zeitraubenden Filtrationsvorgang durch geeignete Mittel (Druck mittels komprimierter Luft, Absaugen des Filtrates usw.) zu beschleunigen. Von den vielen mehr oder weniger umständlichen Apparaten, die man im Laufe der Zeit zu diesem Zwecke baute, haben vorwiegend zwei eine allgemeinere Anwendung in der Farbenfabrikation gefunden, obgleich auch sie nicht frei von gewissen Mängeln sind: Die Filterpresse und die Zentrifuge.

Letztere läßt sich nur bei chemisch einheitlichen Farben anwenden, wirkt dann aber sowohl zum Zwecke des Filtrierens, als auch des Auswaschens in tadelloser Weise. Die gemischten Körperfarben werden auf der Zentrifuge jedoch infolge der verschiedenen spezifischen Schwere der einzelnen Bestandteile in unterschiedenen Schichten auf dem Filter abgelagert, die schwereren zuerst, dann die leichteren und zum Schlusse die ganz leichten. Wenn wir also z. B. irgendeine Chromgrünsorte (erhalten aus Schwerspat, Chromgelb und Pariserblau) zwecks Filtrierens auf der Zentrifuge behan-

deln wollten, so würden wir nach dem Ausschleudern des Filtrats auf dem Filterstreifen eine in drei deutliche Schichten geteilte Paste vorfinden, weil infolge der Zentrifugalkraft als spezifisch schwerster Körper sich der Schwerspat zuerst ablagern würde, darauf das weniger schwere Chromgelb und schließlich das Pariserblau, welches außerdem noch durch seine feine Verteilung den Filtrationsvorgang erschwert und dadurch als letztes zur Ablagerung käme. Fig. 11a, 11b zeigen je eine Zentrifuge.

Diesem Umstande begegnen wir nun bei der Anwendung der Filterpresse allerdings nicht, jedoch ist auch sie, trotz aller ihrer nicht zu leugnenden Vorzüge, nicht zum Filtrieren und Pressen einer jeden Farbe geeignet. Besonders ist es eine Reihe von Chromgelbsorten,

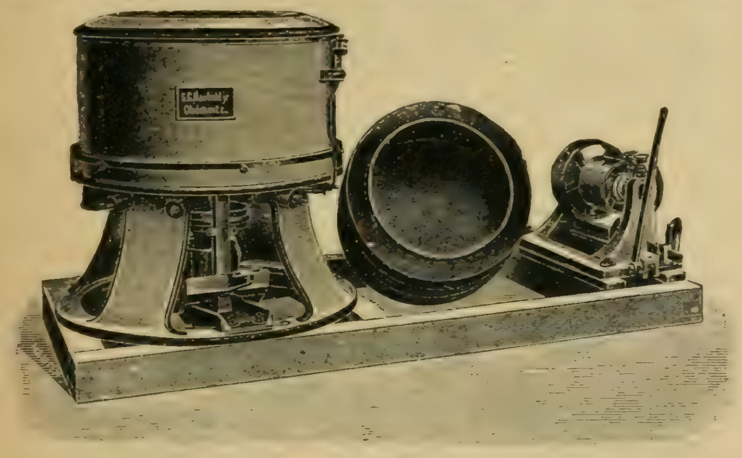


Fig. 11a.

welche beim Behandeln auf der Filterpresse eine bedeutende Veränderung in bezug auf Qualität und Färbung, und zwar zu ihrem Nachteile erleiden, insofern, als sie wesentlich, und dazu nicht einmal gleichmäßig durch die ganze Masse, nachdunkeln. Aus diesem Grunde werden auch die oben erwähnten Chromgrüne auf der Filterpresse oft olivgrünähnlich verfärbt, und dergleichen Nachteile stellen sich auch bei manchen anderen Farben ein.

Für solche Farben jedoch, die im allgemeinen weniger empfindlich sind, wie Chromorange, Blanc fixe, Bleiweiß, Pariserblau, viele Farblacke und Erdfarben usw. bietet die Filterpresse große Vorteile, da sie drei Funktionen zu gleicher Zeit erfüllen kann, nämlich Filtrieren, Auswaschen und Pressen. Die Anwendung von Druck gestattet dabei die Filtration aller jener Farben, welche dieser Behandlung in anderen Fällen die denkbar größten Schwierigkeiten entgegensetzen, bei richtig gebauten und sachgemäß behandelten Filterpressen in verhältnismäßig sehr kurzen Zwischenräumen.

Die Zentrifugen werden von den betreffenden Fabriken besonders für Zwecke der Farbenfabrikation in zwei bestimmten Arten angefertigt, von denen sich diejenige mit dem Antrieb von unten, wie sie Fig. 11a zeigt, in der Praxis am besten bewährt. Die an den vertikalen Seitenwänden siebartig durchlöcherte Trommel wird, besonders wenn größere Substanzmengen zentrifugiert werden sollen, mit dichtem Filtertuche genau in der Höhe des Mantels bespannt,

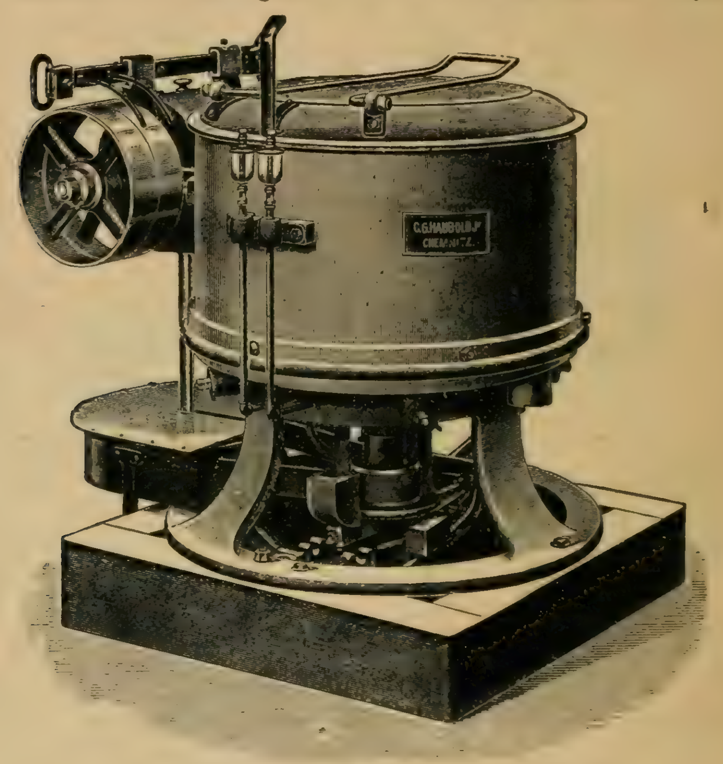


Fig. 11 b.

der mehr oder weniger flüssige Farbenbrei alsdann ohne weiteres eingefüllt, und das darin enthaltene Wasser infolge des äußerst raschen Umlaufes der Trommel (1200—1500 Umdrehungen in der Minute) möglichst erschöpfend ausgeschleudert. Beabsichtigt man die ausgeschleuderte Farbe gleichzeitig auf der Zentrifuge auch noch auszuwaschen, so wird die Trommel einfach wieder mit reinem Wasser nachgefüllt und dann so lange in Bewegung erhalten, bis der letzte Rest des Waschwassers durch die Farbenschichte und das Filtertuch hindurchgepreßt wurde. Diese Behandlung kann natürlich nach Belieben wiederholt werden. Wenn man wegen Raummangels

die in Fig. 11a abgebildete Zentrifuge nicht gut aufstellen kann, so empfiehlt es sich, eine solche, wie sie in Fig. 11b gezeichnet ist, zu wählen. Diese nimmt beim Gebrauche in der Tat nur äußerst geringen Platz ein. Als erste Firma, welche Zentrifugen als Sonderheit fabriziert und in bezug auf bewährte Bauart derartiger Apparate einen Weltruf genießt, sei die Maschinenfabrik von C. G. Haubold jun. in Chemnitz in Sachsen genannt.

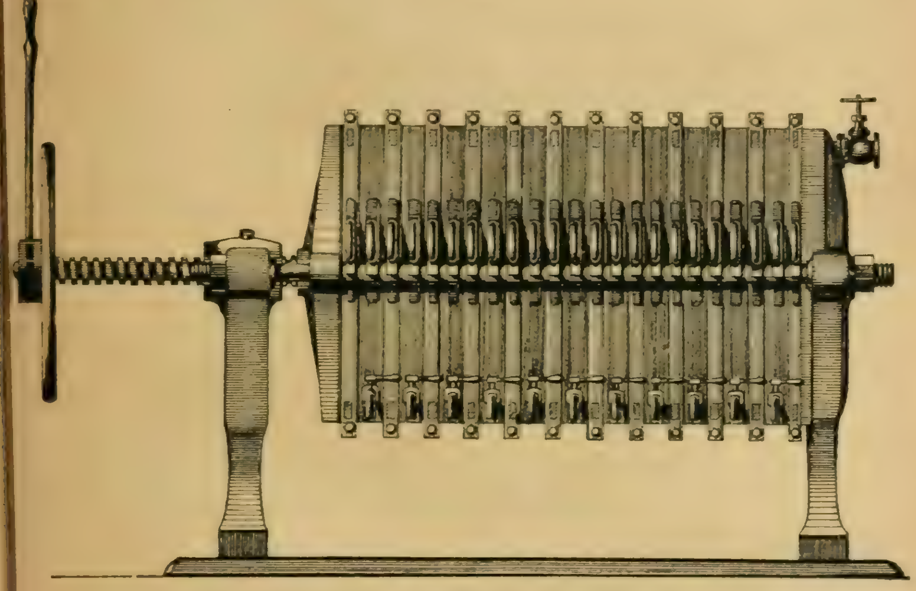


Fig. 12a.

Der Grundsatz der Wirkung der Filterpresse ist, bei möglichst dünnen Schichten des zu trennenden Gemisches von feinverteilten festen Körpern mit Flüssigkeiten, möglichst große Filterflächen darzubieten. Diese Aufgabe wird durch eine systematische Anordnung von schmalen zerlegbaren Kammern, die durch Kanäle miteinander verbunden sind, in vollkommenster Weise gelöst. Diese Kammern sind an den Breitseiten mit Filtertüchern umschlossen, welche das durch die Kanäle unter starkem Druck eingeführte Gemisch von Farbe und Wasser (Farbenbrei) in der Weise trennen, daß sie erstere in den Kammern zurückhalten, während das Wasser durch die Poren des Filterstoffes gepreßt wird und durch seitlich angebrachte Kanäle abfließt. Je nach der Höhe des Druckes, mit welchem man arbeitet, bilden die in den Rahmen verbleibenden Farbkuchen wässerige Pasten von höherem oder geringerem Wassergehalte, und man hat es daher in der Hand, solche Farbenpasten von ganz bestimmten Prozentsätzen an Wassergehalt zu erzielen.

In der Praxis sind zwei verschiedene Systeme von Filterpressen im Gebrauch, nämlich Rahmenpressen und Kammerpressen. Bei ersteren werden zwischen je zwei ebenen Platten schmale Rahmen eingehängt, in welchen sich die Preßkuchen bilden und die dann mitsamt dem Rahmen herausgenommen werden können. Bei den Kammerpressen dagegen verwendet man durchweg gleichartig gearbeitete Platten, die durch ihre kastenförmigen Vertiefungen, je zwei nebeneinander, schmale Kammern bilden, in denen sich die Farbe in teigartiger Form sammelt. Wird nach Beendigung des Filtrierens die Presse geöffnet, so fallen die entstandenen Preßkuchen in einen unter dem Apparate aufgestellten Holzkasten.

Fig. 12a zeigt eine Rahmenpresse in geschlossenem Zustande, während Fig. 12b den dazu gehörigen Rahmen und Fig. 12c das entsprechende Filterbrett darstellt. Fig. 12d, im Durchschnitt ge-

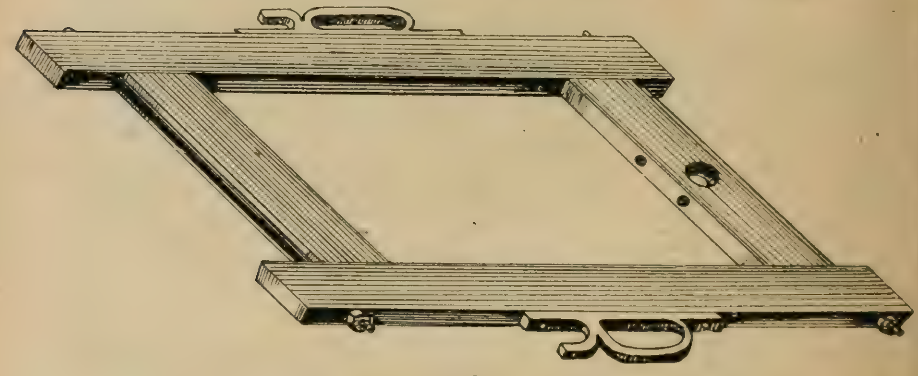


Fig. 12b.

zeichnet, gewährt einen Einblick in die innere Gestaltung der Rahmenfilterpresse im geschlossenen Zustande. Um die Filterpresse in Tätigkeit zu setzen, werden die Filterrahmen R, abwechselnd mit den Filterplatten B und je einem starken Filtertuche T, in das Gestell der Presse eingehängt und mittels einer starken Schraubenspindel derartig gegen ein feststehendes Kopfstück gedrückt, daß Filterrahmen und Filterplatten durch das Filtertuch T vollkommen abgedichtet sind. Mit Hilfe einer am Kopfstück des Gestelles angebrachten Pumpe wird die zu filtrierende Flüssigkeit in den durch die einzelnen Teile der Presse entstandenen Kanal CC' eingeführt und gelangt durch die beiden im Rahmen R angebrachten Öffnungen (Fig. 12b) in den Zwischenraum, welcher durch je einen Filterrahmen R und zwei Filterplatten B gebildet wird. Hier findet die Trennung des festen Körpers von der Flüssigkeit statt, und zwar dringt die letztere durch die Poren des Filtertuches, den Rippen (oder Rillen) der Filterplatte B entlang, in die Öffnungen des Kanales H, von wo sie durch den daselbst angebrachten Messing- oder

Holzhahn ins Freie gelangt, während die Farbe selbst zwischen den einzelnen Filtertüchern, und also im Filterrahmen, einen um so festeren Kuchen bildet, unter je höherem Drucke die vorerwähnte Pumpe arbeitet. Wenn die Presse vollständig gefüllt ist, können nach dem Zurückdrehen der Verschlußspindel die Farbenkuchen mitsamt dem Rahmen herausgehoben, ausgeschnitten und zum Austrocknen gebracht werden. Danach setzt man das ganze System in derselben Weise von neuem zusammen und beschickt die Presse wiederum mit dem zu filtrierenden Farbenbrei.

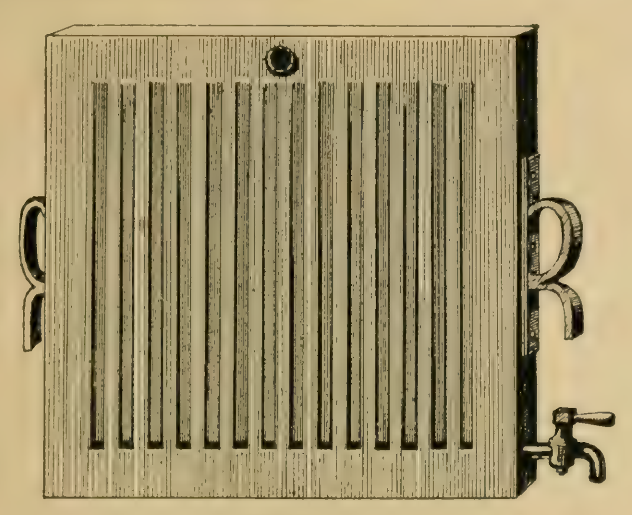


Fig. 12c.

Die Rahmen und Filterplatten werden für diese Zwecke stets am vorteilhaftesten aus starkem Holze gefertigt, und mit eisernen Stangen (Fig. 12b) zusammengehalten. Um ein Reißen oder Werfen des Holzes zu vermeiden, empfiehlt es sich, die Filterpresse während längeren Betriebspausen stets im geschlossenen Zustande zu halten. Die Filtertücher sind nach beendigter Benützung natürlich jedesmal gründlich zu reinigen und zu trocknen.

In Großbetrieben verwendet man zuweilen auch Vakuumfilter, die sogenannten Nutschen. Diese Filterapparate bestehen aus großen viereckigen Kasten, welche einen doppelten Boden haben. Der obere Boden, von Holz oder Metall, ist durchlöchert und bildet also eine Art Sieb. Über dieses wird das Filtertuch so gebreitet, daß es über die Wände des Kastens hinausreicht. Zwischen dem oberen und unteren Boden bleibt ein mäßig großer leerer Raum, welcher hermetisch von der Außenluft abgeschlossen werden kann und mit einer Saugluftpumpe verbunden ist. Man füllt den Farbenbrei auf das Filtertuch und läßt zunächst das freiwillig abfließende Wasser

ablaufen. Sobald nun das Filtertuch sich soweit zugesetzt hat, daß wenig oder kein Wasser mehr abfließt, tritt die Luftpumpe in Tätigkeit, wodurch in dem zwischen den beiden Böden gelegenen Raum eine Luftverdünnung entsteht, welche saugend auf den Farbenbrei wirkt, das Wasser nachzieht und schließlich, wenn alles absaugbare Wasser entfernt ist, bei fortgesetztem Durchsaugen von Luft noch trocknend wirkt. Die Nutschen finden sonderbarerweise in den Farbenfabriken nur eine beschränkte Anwendung, obgleich ihre vorteilhafte Verwendbarkeit für manche Farben im Großbetriebe praktisch bewiesen ist.

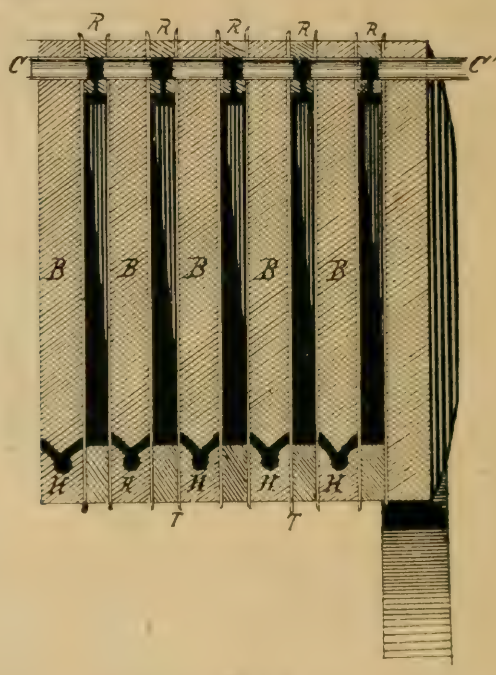


Fig. 12d.

Eine andere Filtervorrichtung sind die von Wilhelm Schuler in Isny (Württemberg) hergestellten Filtersteine. Es sind dies poröse Steine, welche alle festen Stoffe auf ihrer Oberfläche zurückhalten, dabei aber für Flüssigkeiten durchlässig bleiben. Solche Steine werden in verschiedenartiger Zusammensetzung hergestellt und zwar so, daß sie sowohl gegenüber starken, ja selbst konzentrierten und heißen Säuren, als auch gegen nicht allzu starke alkalische Lösungen beständig sind. Das Prinzip, durch Steine zu filtrieren, ist ja nicht neu und auch z. B. für die Wasserfiltration bekannt, aber die Schulerschen Filtersteine haben die Eigentümlichkeit, daß sie nicht in der ganzen Masse von gleicher Durchlässigkeit sind, sondern

in ihrer Oberfläche eine den zu filtrierenden Stoffen angepaßte feinporöse Schicht aufweisen, wogegen die untere Schicht grobporig ist. Auf diese Weise wird ein vollständiges Zurückhalten des Filterrückstandes erzielt und die dauernde Durchlässigkeit für die ablaufende Flüssigkeit erreicht.

Diese Steine eignen sich sowohl zum Bau von Filterkasten, als auch besonders zum Siebboden für Nutschen. In dieser Form haben sie besonders in Farbenfabriken schon ausgedehnte Verwendung gefunden und machen sich durch ihre Haltbarkeit gegenüber den öfter nötig werdenden kostspieligen Aufwendungen an Filtertüchern sehr bald bezahlt.

Das zweckmäßige Abpressen des vom Filter kommenden Farbenbreies ist durchaus keine so einfache Sache, als es auf den ersten Blick erscheinen mag, und wer glaubt, dies ohne weitere sachverständige Beaufsichtigung jedem beliebigen Arbeiter überlassen zu können, begeht einen mitunter recht folgenschweren Fehler. Denn abgesehen davon, daß sich der richtig abgepreßte Farbenteig für die Behandlung im Trockenraum viel leichter und rascher weiter verarbeiten, d. h. entsprechend zerkleinern läßt, als die weniger oder ganz ungenügend ausgepreßten Pasten, ist eine möglichst vollständige Entfernung der Feuchtigkeit unter der Presse schon deshalb geboten, weil dadurch natürlich das Austrocknen beschleunigt wird. Wenn man bedenkt, daß gerade eine unnötige Verzögerung des Trocknens den meisten Farben erheblichen Schaden bringt, so erkennt man, wie wichtig es ist, den Feuchtigkeitsgehalt des Farbenteiges, bevor dieser in den Trockenraum gelangt, auf das geringste nur erreichbare Maß herabzudrücken. Hierzu steht uns nur ein Weg offen, das richtige Behandeln der nassen Farben unter der Presse. Dieser Vorgang muß also genau ebenso unsere Aufmerksamkeit in Anspruch nehmen, wie jeder andere in der Farbenfabrikation.

Dazu kommt noch, daß sich nicht alle Farben gleichmäßig in derselben Weise und derselben Zeit abpressen lassen, sondern manche dieser Behandlung vielmehr recht bedeutende Schwierigkeiten entgegensetzen, und zwar sind es auch hier wieder alle diejenigen Substanzen, welchen die störende Eigenschaft zukommt, die ihnen mechanisch anhaftende Feuchtigkeit mit großer Hartnäckigkeit zurückzuhalten. Man kann also annehmen, daß denjenigen Farben, welche im allgemeinen dem Filtrieren Schwierigkeiten entgegensetzen, dasselbe Verhalten auch beim Pressen zukommt, das ja im Grunde genommen eigentlich weiter nichts als eine beschleunigte Filtration ist, weshalb hier auch dieselben Regeln gelten können.

Es ist natürlich nicht gleichgültig, welcher Art von Apparaten wir uns beim Abpressen der Farbenpasten bedienen, obgleich die Benützung jeder beliebigen Presse schließlich zum Ziele führen würde. Aber auch hier muß zuerst wieder die Frage nach möglichster Einfachheit und der damit verbundenen Bequemlichkeit zur Ver-

meidung unnötigen Zeitverlustes entscheiden, welches System man als das zweckdienlichste zu wählen hat. Wie schon früher erörtert wurde, ist die Filterpresse nur zum Abpressen einer immerhin recht beschränkten Anzahl von Farben geeignet, und selbst wenn dies nicht der Fall wäre, so könnte ihr hoher Preis, trotz ihrer unstreitig vorzüglichen Leistungen, bei kleineren Betrieben, wenigstens in den allerersten Anfängen, ein Hindernis für die Anschaffung bilden. Aus dem erstgenannten Grunde sind jedoch auch größere Farbenfabriken gezwungen, neben der Filterpresse noch andere Apparate zu halten, welche dieselben Leistungen, wenn auch nicht in so vollkommener Weise, auszuüben imstande sind. Von den zahlreichen Maschinen dieser Art, vorzugsweise natürlich Handpressen, sind es hauptsächlich zwei Systeme, welche sich infolge ihrer einfachen Handhabung wohl schon seit den ersten Anfängen der Farbenfabrikation hinsichtlich ihrer quantitativen Leistung bewährt haben, und die in folgendem näher beschrieben werden mögen.

Fig. 13a veranschaulicht uns eine Handpresse allereinfachster Art. Sie ist in ihren Hauptbestandteilen ganz aus Eisen gefertigt und bietet wegen des geringen Raumes, den sie einnimmt, sowie wegen ihres verhältnismäßig geringen Gewichts den Vorteil, sie an jedem eben zur Verfügung stehenden Platze aufstellen zu können. Der Hauptsache nach besteht der ganze Apparat aus vier Teilen, nämlich der quadratischen mit vier Füßen, einer rund um den Umfang herumlaufenden Rinne und an einer Seite mit einer Schnauze versehenen Platte A, den beiden, die Schraubenmutter D tragenden, ziemlich starken Rundeisen CC, der Schraubenspindel E und der ebenfalls sehr kräftig gehaltenen Schraubenmutter D. Die Schraubenspindel trägt an ihrem nach unten stehenden Ende einen nach zwei Richtungen hin durchbohrten und mit einem Stifte versehenen Kopf, welcher bedeutend breiter gehalten ist als die Spindel selbst. Die Löcher dienen dazu, um mittels eines durchgesteckten nicht allzu kurzen Rundeisens die Spindel so anziehen zu können, daß sie jeden gewünschten Druck ausübt. Zur Übertragung dieses Druckes auf die abzupressende Farbenpaste greift der Stift in die ihm gegenüberstehende Nute, welche auf ein entsprechend starkes Stück Brett von Eichenholz aufgeschraubt ist und je nach Bedarf herausgenommen werden kann.

Zum Zwecke des Abpressens wird der Farbenbrei in die verwendeten Filtertücher oder Filterbeutel geschlagen, und die so gebildeten Packen werden in der Presse so übereinander aufgeschichtet, daß zwischen je zwei Packen ein starkes, quadratisches Brett zu liegen kommt. Wenn auf diese Weise die Presse mit fünf bis sechs solcher Packen gefüllt ist, werden auf das oberste, den Schluß bildende Brett der Länge nach zwei stärkere Holzklötzchen gelegt, und die Nute quer darüber gedeckt, wie dies in der Zeichnung zu sehen ist. Nunmehr kann man die Schraubenspindel anziehen, erst langsam

und vorsichtig, dann allmählich immer stärker, bis schließlich ein Abfließen des Wassers nicht mehr zu bemerken ist. Bei dem ganzen, wie ersichtlich höchst einfachen Vorgang ist nur darauf zu achten, daß die Preßkuchen genau übereinander liegen, so daß der von der

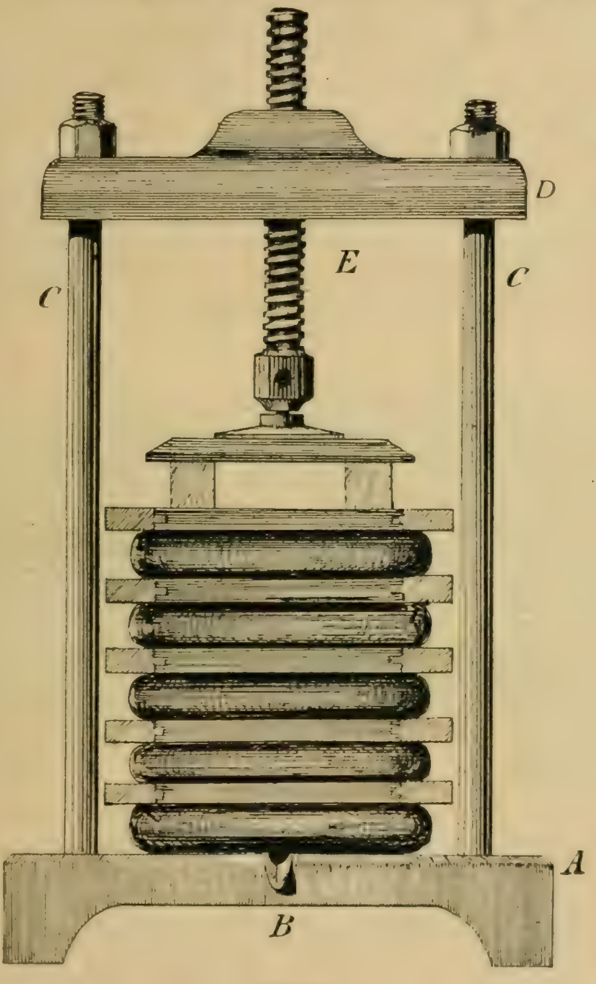


Fig. 13a.

Schraubenspindel ausgehende Druck nach allen Seiten hin gleichmäßig erfolgen muß, was bei einiger Übung stets mit Leichtigkeit zu erreichen ist. Trotz ihrer Einfachheit leistet die eben beschriebene Spindelpresse Vorzügliches und ist für kleinere Betriebe schon deshalb zu empfehlen, weil das Abpressen der Farben hier bis zu beliebig

dünnen Schichten vorgenommen werden kann, was besonders auch für das später zu beschreibende Formen der abgepreßten Farbkörper von Wichtigkeit ist.

Das in seiner einfachsten Art in Fig. 13a abgebildete System der Spindelpresse kommt in allen möglichen Abänderungen, Vervollkommnungen und vermeintlichen Verbesserungen, die vorzugsweise der jeweiligen Ausdehnung des Betriebes angepaßt sind, in den meisten Farbenfabriken, auch den größten, zum Auspressen von Farbenpasten zur Verwendung, und der Vollständigkeit halber wollen wir in folgendem noch einige Arten dieses Apparates beschreiben.

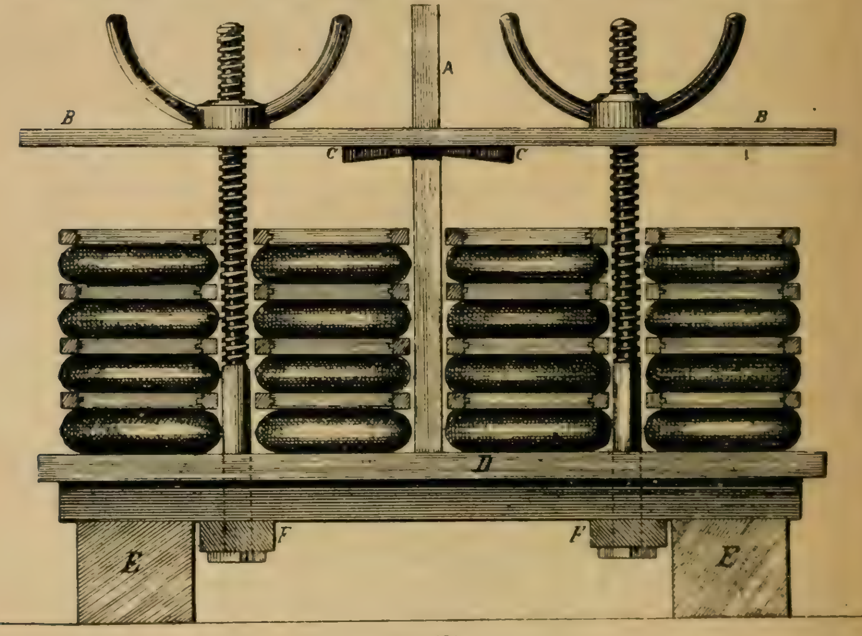


Fig. 13b.

Für den größeren Handbetrieb läßt sich dieselbe Presse in eine Form bringen, wie sie in Fig. 13b dargestellt ist, und wie ersichtlich, zum Abpressen sehr bedeutender Farbenmengen dienen kann. Die beiden Schraubenspindeln sind hier in dem kräftigen Holzgestelle EDE mittels der Querbalken FF befestigt, und der zum Pressen nötige Druck auf den in Packen geschlagenen Farbenteig wird durch Anziehen der beiden Schraubenmuttern bewirkt, die zu diesem Zwecke mit starken, nach aufwärts gebogenen Handhaben versehen sind. Nachdem die durch die Schraubenspindeln und den aufrecht stehenden, in der Plattform D fest eingelassenen Balken A gebildeten Zwischenräume mit den abzupressenden Farbenpacken in der schon beschriebenen Weise ausgelegt sind, wird durch Entfernen der

Keile CC das lose Brett B herabgelassen, die Schraubenmuttern nachgedreht und durch deren kräftiges Anziehen die Presse schließlich in Tätigkeit gesetzt. Durch das Brett B wird der Druck der Schraubenmuttern durch alle Abteilungen des Apparates gleichmäßig verteilt. Damit beim Beschicken der Presse das lose Brett B nicht hinderlich sei, sind in einer gewissen Höhe in den Balken A Löcher eingestemmt, in welche die Keile CC greifen, die dem Brett als Stützpunkt dienen.

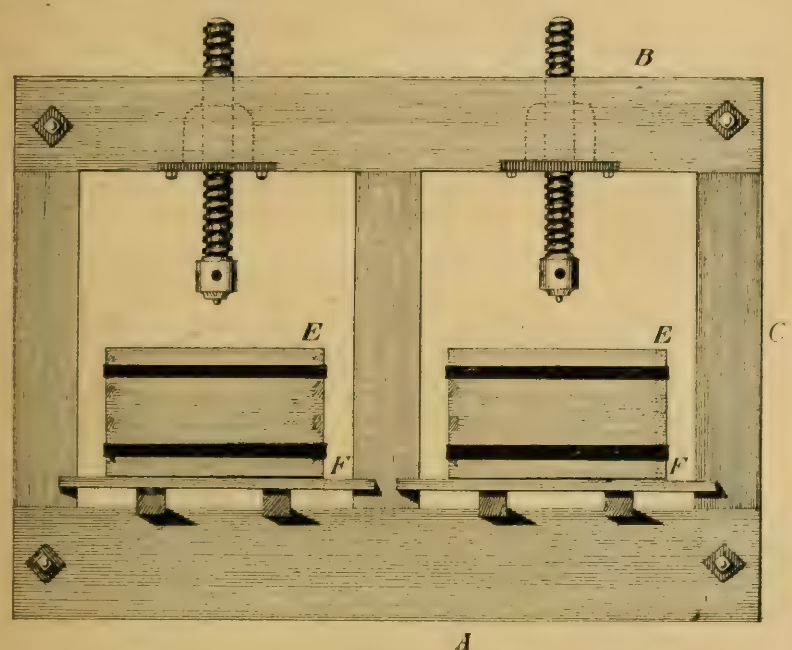


Fig. 14a.

Eine andere Presse, die sich dem Grundgedanken nach mit der in Fig. 13a abgebildeten deckt und ebenfalls zur Bewältigung größerer Massen eingerichtet ist, zeigt Fig. 14. An Stelle der Eisenteile treten hier, mit Ausnahme der Schraubenspindel und Schraubenmutter, solche aus Eichenholz in einer dem hohen Drucke entsprechenden Größe und Stärke. Wie aus Fig. 14a ersichtlich, besteht der Apparat der Hauptsache nach aus einem Rahmen, welcher aus starken Balken gebildet ist. Die Art und Weise, wie die letzteren miteinander verbunden sind, zeigt Fig. 14b, welche die Stirnseite der Presse darstellt, so daß eine nähere Beschreibung überflüssig erscheint. Der unterste Balken A des Rahmens ist aus zwei Gründen bedeutend stärker gehalten als die übrigen B und C, und zwar einmal, weil er zugleich den Fuß der Presse überhaupt bilden soll, und zweitens,

weil er dazu bestimmt ist, dem Kasten, in welchem das Abpressen der Farbenpaste vorgenommen wird, als sicherer Stützpunkt zu dienen. Die gußeiserne, ziemlich starke Schraubenmutter ist so in den obersten Balken B eingelassen und befestigt, daß dadurch die Schraubenspindel genau in die Mitte des freien Raumes zwischen den beiden Längsbalken und natürlich vollkommen senkrecht zu stehen kommt. Der Preßkasten E, welcher aus etwa zweizölligen Tannenbrettern gefertigt, der Sicherheit halber auch noch mit starken Eisenreifen und direkt über dem Boden mit einer Abflußöffnung für das entweichende Wasser versehen ist, ruht auf dem ebenfalls sehr stark gehaltenen Brette F. Dieses letztere ist nach allen vier Seiten hinten etwa um eine Hand breiter als der Boden des Kastens selbst und soll mit einer rings um seine Kanten herumführenden, ziemlich tief eingehobelten Rinne ausgestattet sein, um das ablaufende Wasser stets nach einer bestimmten Seite hin leiten zu können.

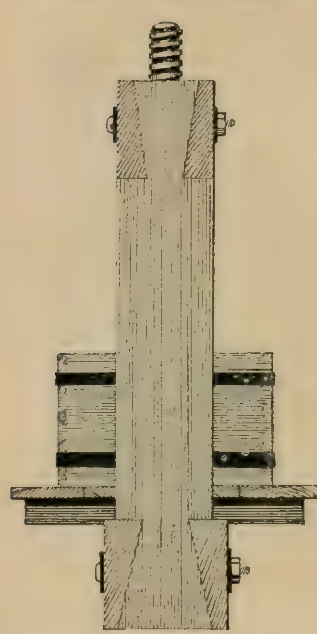


Fig 14b.

Die Arbeit mit dieser Presse ist eine ungemein einfache. Die genügend abgetropfte Farbe wird mitsamt dem Filtertuche aus dem Korbe herausgehoben und so in den Preßkasten eingelassen, daß genau eine Ecke des Tuches in je eine Ecke des Kastens zu liegen kommt, worauf man das Tuch nach allen Seiten hin nach innen umschlägt, den Kasten mit einem gutpassenden Brette schließt, die Nute aufsetzt und dann die Schraubenspindel in der schon beschriebenen Weise anzieht.

Alle anderen, außer den beiden beschriebenen und noch in der Farbenfabrikation verwendeten Pressen, einschließlich der hydraulischen, beruhen, wie schon gesagt, sämtlich auf derselben Grundlage, nur daß je nach Bedarf oder Ermessen Größenabweichungen in der Bauweise vorgenommen werden, oder die Erzeugung der Kraft in besonderer Weise erfolgt. Was die Verwendung der hydraulischen Pressen in der Körperfarbenfabrikation anbelangt, so sei darauf hingewiesen, daß meist nur solche in kleiner oder höchstens mittelgroßer Form wirklich günstige Resultate zeitigen.

e) **Vom Formen der Farben.**

Es war von jeher Brauch in der Farbenfabrikation, den in den Handel gebrachten Farben eine besondere, mehr oder weniger gefällige Form zu geben. Dies geschah wohl meistens in der Absicht,

neu hergestellte Produkte schon durch ihre besondere Form dem Käufer auffälliger zu machen, in der Erwartung, dadurch einen größeren Absatz zu erzielen. Inwieweit eine derartige Voraussetzung in früheren Zeiten von Erfolg gekrönt war, mag hier unerörtert bleiben, jedenfalls lassen sich aber die Farbenverbraucher von heute in den seltensten Fällen durch die äußere Form bestimmen, eine Farbe zu kaufen, wenn sie sich nicht von Vorzügen des Produktes überzeugen können. Aus diesem Grunde legt man auch heutigentags

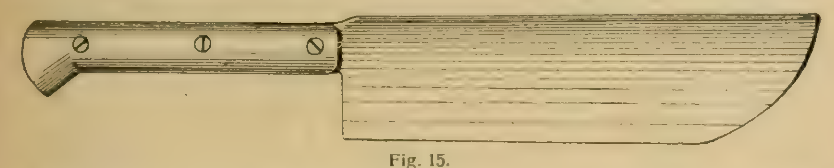


Fig. 15.

in den Farbenfabriken weniger Gewicht auf das Formen der Farben, als dies noch vor einigen Jahrzehnten geschah, und stellt nur diejenigen Körperfarben (hauptsächlich Farblacke) in bestimmter Form dar, bei welchen sich gewissermaßen im Laufe der Zeit eine solche Form als besonderes Merkmal herausgebildet hat.

Bei den künstlichen anorganischen Körperfarben begegnen wir gewöhnlich nur noch drei Formen, und dies auch nur bei ganz bestimmten Sorten. Es sind dies hauptsächlich die besseren Arten von Chromgelb und allenfalls noch Bleiweiß, die sowohl in Form von regelmäßigen quadratischen, flachen, als auch in kreisrunden Stücken

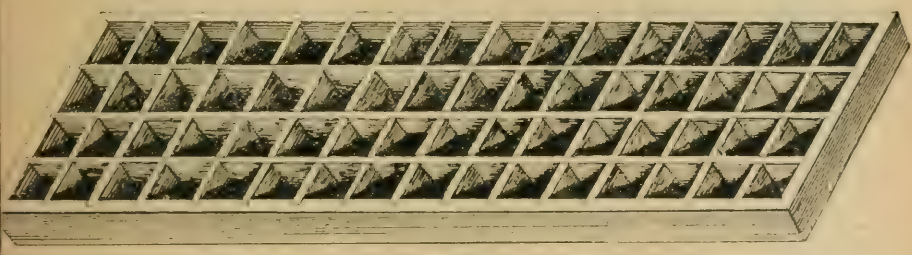


Fig. 16.

und feineren oder gröberen Hütchen oder Tröpfchen, und zwar meist im Auslande, noch häufig im Handel anzutreffen sind. Außer den genannten Chromgelben kommen noch die verschiedenen Sorten von Pariserblau (Stahlblau, Milori, Mineralblau) fast ausschließlich in länglichen schmalen Täfelchen, und diejenigen von Bremerblau in großen rechteckigen Stücken in den Handel, und zwar jene in erster Linie wohl deshalb, weil sie sich nur in äußerst schwieriger Weise und bei ihrem gewöhnlich sehr hohen Preise nicht ohne empfindliche, den Preis der Ware noch mehr erhöhende Verluste pulverisieren lassen, und diese, um durch die Größe der Stücke die Leichtheit des

Bremerblaues in besonders auffälliger Weise darzutun. Auch die Seidengrüne (eine besonders feine Sorte von Chromgrünen) werden gewöhnlich in Hütchenform in den Handel gebracht, um damit größere Sorten von Feinheit und Deckfähigkeit vor den gewöhnlichen Chromgrünen zu kennzeichnen. Damit ist die Reihe besonders geformter künstlicher Mineralfarben aber auch fast schon erschöpft, und es sind nur noch eine größere Anzahl von Farblacken sowie gewisse bessere Sorten von Erdfarben, welche außer in den schon erwähnten Hütchenformen auch noch in Gestalt von runden Stangen oder gerippten Stücken, Sternen, Dreiecken usw. im Verkaufe angetroffen werden. Um nicht noch einmal auf denselben Gegenstand im dritten Abschnitt B dieses Werkes zurückkommen zu müssen, wollen wir an dieser Stelle zugleich mit den übrigen auch die Herstellung der letztgenannten Formen beschreiben.


Fig. 17.

Die Form quadratischer oder rechteckiger Stücke der Farben kann auf verschiedene Weise und ohne besonderen Zeitverlust erreicht werden.

Einmal können die Preßkuchen, wie sie aus der Filter- oder aus der Schraubenpresse (Fig. 13) kommen, direkt mit geeigneten Messern aus Holz oder Kupfer (Fig. 15) in gleichmäßige Stücke geschnitten und in dieser Form getrocknet werden, oder man kann den nicht allzu steifen Farbenteig auf eigens zu diesem Zwecke angefertigte, mit einer größeren Anzahl gleichgroßer Fächer ausgestattete hölzerne Formtafeln (Fig. 16) streichen, und dann ohne weiteres dem Trocknen aussetzen. In letzterem Falle erzielt man natürlich äußerst gleichmäßige Stücke, allerdings unter ziemlich höheren Ausgaben für die Anfertigung solcher Tafeln. Wenn die Farbe in den einzelnen Fächern durch Verdunsten des Wassers so weit zusammengeschrumpft ist, daß lose, halbtrockene Stücke entstanden sind, werden diese zwecks rascheren Austrocknens durch Umkippen der Formen auf gewöhnliche Trockenbretter gestülpt und nun so lange im Trockenraume belassen, bis der letzte Rest von Feuchtigkeit verdunstet ist. Die vollständig trockenen Stücke müssen dann, um ihnen ein feurigeres Aussehen zu verleihen, mit einem Messer sorgfältig von allen Seiten abgeschabt und auf grobem Webstoffe (nach Art der Sackleinwand), den man zu diesem Zwecke mit einigen Nägeln straff auf die Platte des Arbeitstisches oder ein einfaches Brett aufzieht, abgerieben werden.

Kreisrunde Stücke erzielt man am einfachsten durch Ausstechen

mittels eines nach oben hin leicht konisch zulaufenden kupfernen Ringes, der mit einem passenden Griffe versehen ist (Fig. 17). Hierbei müssen die Preßkuchen, besonders wenn sie von einer Schraubenpresse herstammen, zuvor entsprechend glatt gestrichen werden und dürfen vor allem in der Schicht nicht dicker sein als die Höhe des Ringes, dessen man sich beim Ausstechen der Stücke bedient.

Zur Erzielung der Hütchen- oder Tropfenform besteht eine ganze Reihe von mehr oder weniger verwendbaren Apparaten, die alle hier beschreiben zu wollen, zu weit führen würde. Wir bringen daher nur zwei Vorrichtungen, welche in der Praxis am häufigsten zu finden sind, in den Abbildungen 18 und 19. Erstere stellt einen mäßig großen Trichter aus starkem Kupfer- oder Messingblech mit geradem Boden dar, der in einem Holzrahmen mit Handgriff, aus einem Stück geschnitten, entsprechend fest eingelassen ist. Dieser Rahmen, der aus

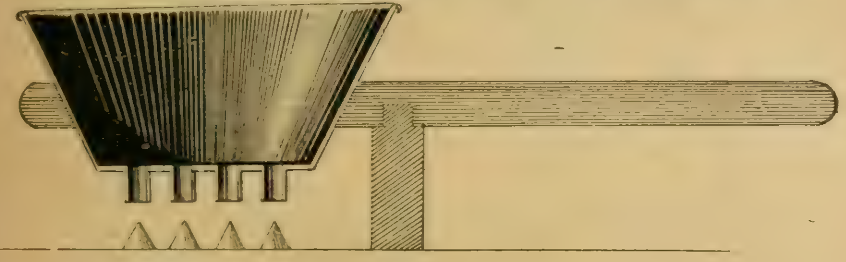


Fig. 18.

festem Holze, z. B. Weißbuchenholz, anzufertigen ist, trägt an jener Stelle, wo er zur Stielbildung übergeht, einen aus dem gleichen Holze gearbeiteten, etwa 2—3 cm langen Zapfen. Der Boden des Trichters ist mit einer Anzahl kleiner, kreisrunder Löcher versehen, in die ca. 1—1 $\frac{1}{2}$ cm lange Röhrchen, etwa von der Dicke eines Bleistiftes, eingelötet sind.

Bei der Arbeit mit diesem Apparate wird vorerst der Farbenteig zur Erreichung einer gleichmäßigen Konsistenz mit Hilfe eines Holzspatels oder Bibette durch ein Messingsieb gerieben und mit der so bearbeiteten Paste der Trichter aufgefüllt. Durch den Stoß, den man durch Aufschlagen des oben beschriebenen Zapfens auf eine feste Unterlage hervorruft, wird der Farbenteig durch die dünnen Röhrchen gezwängt und fällt in Form von Tropfen auf ein untergelegtes Stück starken Papiers, das man, sobald seine ganze Fläche mit den Hütchen bedeckt ist, auf ein Trockenbrett legt und in den Trockenraum befördert. Bei einiger Übung trifft man bald die richtige Konsistenz des Teiges, die allerdings bei den verschiedenen Farben verschieden ist, aber allein die Erzielung eines guten Resultates bedingt.

Der zweite, in Fig. 19a, b und c abgebildete Apparat ist im allgemeinen nach demselben Prinzipe ausgeführt. An die Stelle des

Trichters tritt hier ein geräumiger Kasten, dessen Boden von einer starken Messingplatte gebildet wird, welche mit einer großen Anzahl konisch gebohrter Löcher versehen ist. Dieser Kasten hängt mittels zweier fester Arme an einer starken Achse B, die ihrerseits leicht beweglich in den Lagern C und D ruht. Die Stütze des Lagers C ist

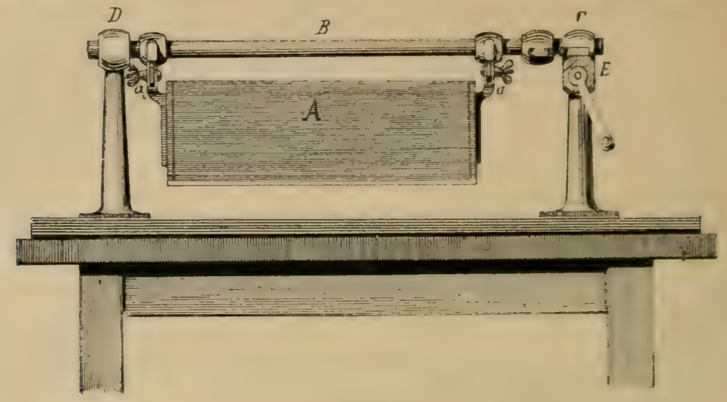


Fig. 19a.

durch einen Stab mit der etwas niedriger gehaltenen Stütze E verbunden, in welcher sich eine Kurbel leicht bewegen läßt. Zwischen dem der Stütze C am nächsten befindlichen Arm und der letzteren

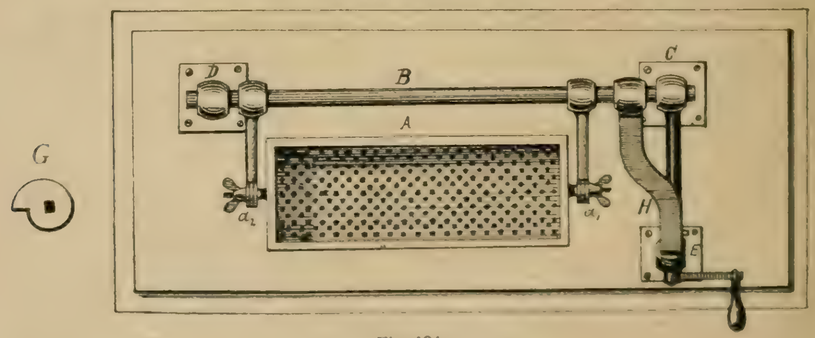


Fig. 19b.

selbst ist ein zweiter sehr kräftiger Stab, fest mit der Achse B verbunden, angebracht, der dadurch die leiseste Bewegung der Achse mitmachen muß. Die Kurbel trägt dicht hinter dem Lager E auf ihrer Achse ein schneckenförmiges, mit einem Absatze versehenes Rädchen G, auf dem der Stab H mit seinem freien Ende lose ruht und damit auch zugleich der bei a_1 und a_2 bewegliche Kasten A. Wird nun die Kurbel F gedreht, so wird infolge der schneckenartigen Form des Rädchens zugleich mit dem Stabe H auch der Kasten A gehoben und

fällt, wenn ersterer (H) den Absatz des Rädchens passiert, in seine frühere Lage zurück. Dadurch, daß der Stab H in dieser Stellung mit seinem freien Ende einen kräftigen Stoß auf den Kopf der Stütze E ausübt, erleidet der Kasten A dieselbe Erschütterung, wie sie durch Aufschlagen des Trichters in Fig. 18 auf den dort beschriebenen Zapfen hervorgerufen wird, was wieder dieselbe Erscheinung zur Folge hat. Der Farbenteig drängt infolge des heftigen Stoßes durch die Löcher im Boden des Kastens und fällt in Form

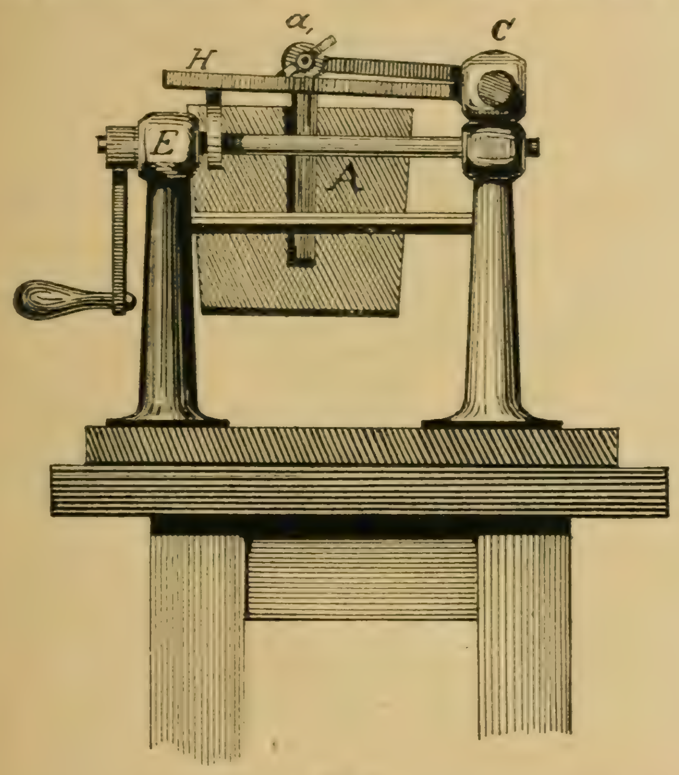


Fig. 19c.

kleiner Hütchen auf ein untergelegtes Stück Papier oder dünnes Brett.

Der eben beschriebene Apparat läßt bezüglich seiner Leistung, die natürlich eine erheblich größere ist als die mit dem Trichter erzielte, nichts zu wünschen übrig, jedoch ist bei der Arbeit zu berücksichtigen, daß der Durchmesser des Rädchens G und damit auch der von ihm ausgehende Stoß um so stärker sein muß, je geringer das spezifische Gewicht der in Hütchenform zu bringenden Farbe ist.

Eine einfachere Bauart des Hütelapparates besteht darin,

daß man den Kasten mit durchlöchertem Boden nicht in dem geschilderten Kurbelgestell, sondern ihn in an den vier Ecken befestigten Schnüren oder Darmsaiten aufhängt, welche gemeinsam über eine an der Decke oder einem Wandarm befestigte Rolle laufen.

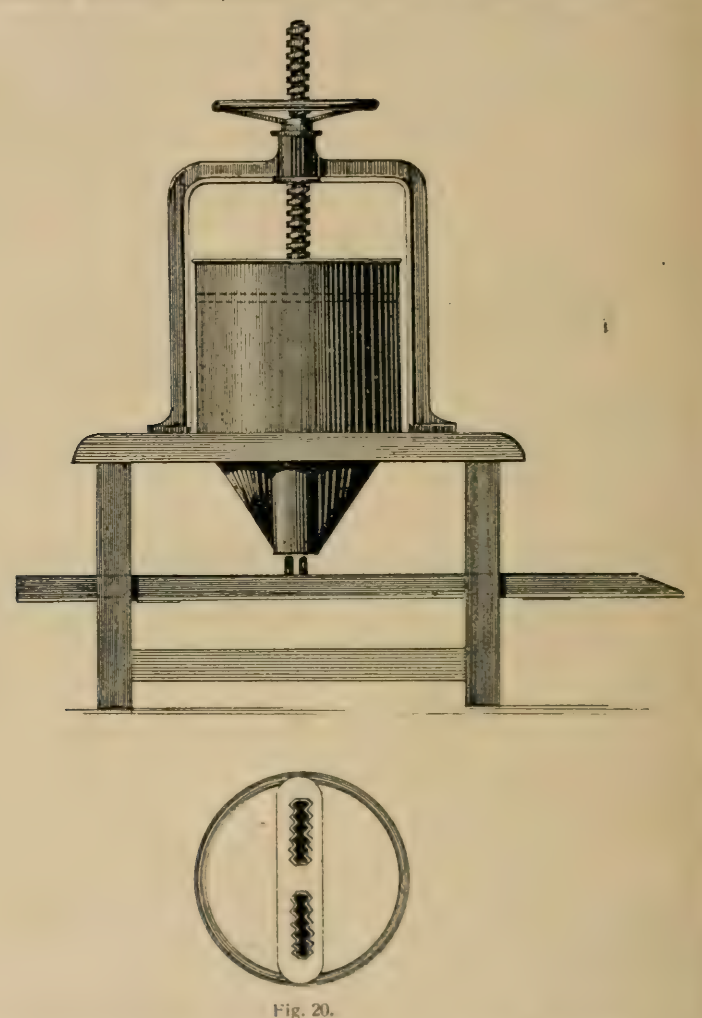


Fig. 20.

Den mit Farbebrei beschickten Kasten, der auf einer Anzahl derber, 3 cm hoher Füße ruht, zieht man etwa $^1/_4$ m in die Höhe und läßt ihn dann auf den Arbeitstisch auf untergelegtes Papier niederfallen. Wo eine Transmission günstig liegt, kann man das Heben und Fallenlassen des Kastens auch durch einen Exzenter oder durch Knaggen,

wie bei Pochwerken, bewirken. Diese vereinfachte Art der Hütelmaschine gestattet deren Ausführung in größeren Dimensionen, so daß mit einem Hub tausend und mehr Hütchen herzustellen sind. Der Kasten sowohl wie der darunter stehende Tisch müssen natürlich besonders solid angefertigt werden. Ersterer am besten aus Messing, letzterer ist am praktischsten solid gemauert und mit einer Metallplatte abgedeckt.

Um den Farblacken, wie sie hauptsächlich zum lithographischen Druck verwendet werden, die stangen- oder rippenförmige Gestalt zu geben, bedient man sich ähnlich wirkender Apparate, nur daß man statt des Stoßes einen gleichmäßigen Druck auf den ebenso präparierten Farbenteig ausübt, wobei er durch die kreisrunden oder zackig ausgeschnittenen Öffnungen der Böden gepreßt wird und damit die gewünschte Form erhält. Fig. 20 zeigt einen derartigen Apparat, dessen Bauweise wohl ohne nähere Beschreibung aus dem vorher Gesagten verständlich ist. Für kleinere Betriebe werden auch Spritzen nach Art der Kuchenspritzen oder Wurstfüllapparate verwendet.

Alle jene Farben, welche in Form von unregelmäßigen Stücken und Brocken, oder aber als mehr oder weniger feines Pulver in den Handel gebracht sind, werden nach dem bestmöglichen Auspressen der Farbenpasten mit Hilfe geeigneter Messer oder hölzerner Spachteln in kleine Stücke zerschnitten, in dieser Form auf die Trockenbretter verteilt und in einem Trockenraume, oder wenn es die Jahreszeit gestattet, auch im Freien getrocknet. Gerippte flache Tafeln sind meist aus der Filterpresse hervorgegangen, deren gerillte Kammerwände dem Farbenkuchen die Rippen einpressen.

f) Das Trocknen der Farben[1].

Nicht minder wichtig, wie das Zusammensetzen der künstlichen Körperfarben, ist die Art und Weise, wie deren Austrocknen bewerkstelligt wird, denn wie wir schon früher bemerkten, erleiden die meisten Farben gerade im Verlaufe des Trocknens die mannigfachsten Veränderungen, die sogar so weit gehen können, daß die trockene Farbe schließlich vollständig wertlos wird.

Wir unterscheiden im großen und ganzen zwei Arten des Trocknens, und zwar erstens das Trocknen in freier Luft, und zweitens in geschlossenen Räumen, die mittels künstlicher Erwärmung auf die erforderlichen Temperaturen gebracht werden.

Selbstverständlich kann das erstgenannte Trockenverfahren nur da erfolgreich statthaben, wo es die klimatischen Verhältnisse erlauben und ein langer und heißer Sommer Regel ist, wie z. B. im Süden, und in der Tat macht man dort auch von dieser kostenlosen Wärmequelle den ausgiebigsten Gebrauch. In den nördlichen Ländern dagegen ist man ausschließlich auf die künstliche Erwärmung

[1] Marr. Das Trocknen und die Trockner. München, Oldenbourg. Heizung und Lüftung. Farbe und Lack, 1920.

der Trockenräume angewiesen, welcher Umstand natürlich die Farben infolge der erhöhten Ausgaben für Heizmaterial nicht unwesentlich verteuert. Bei uns in Deutschland lassen sich leicht beide Arten insofern günstig vereinigen, als man — wenn zulässig — einen großen Vorrat an gangbaren Farben im Sommer fertig stellt und im Freien trocknet, während der geringere Teil im Winter in geheizten Trockenräumen zum Austrocknen gelangt. Lichtempfindliche Farben können natürlich nicht im freien Sonnenschein getrocknet werden.

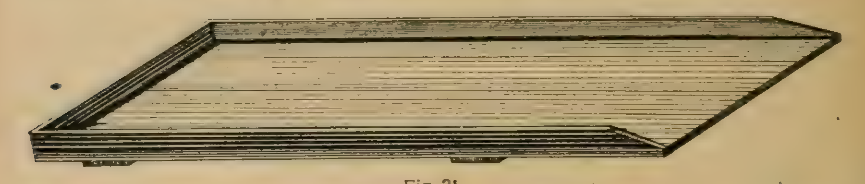


Fig. 21.

In beiden Fällen, gleichgültig ob man bei natürlicher oder künstlicher Wärme trocknet, bedient man sich derselben Form von Trockenbrettern, sowie gleichartig gebauter Trockengestelle, auf welchen die Bretter während der Dauer des Trockenverlaufes liegen. Die Trockenbretter sind entweder einfache, auf beiden Seiten abgehobelte und durch Querleisten zusammengehaltene Bretter von ungefähr einem Meter Länge, welche an drei Seiten mit etwa 2 cm hohen Randleisten versehen sind (Fig. 21), oder ebenso lange und ca. 1/2 m breite Rahmen, die mit Stoff bezogen sind (Fig. 22). Aus

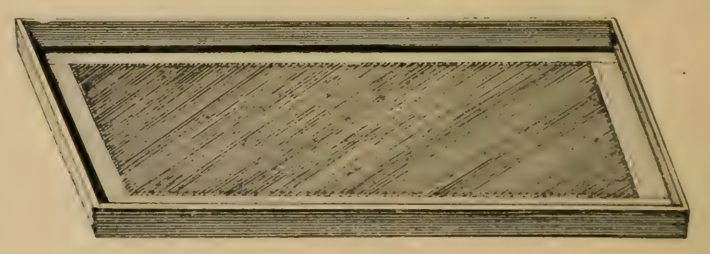


Fig. 22.

verschiedenen Gründen läßt sich behaupten, daß die erstere Form sich in der Praxis besser bewährt, als die mit Stoff überspannten Rahmen, denn erstens kann man jene leichter abwaschen und deshalb dieselben Bretter zu verschiedenen, wenigstens dem Tone nach ähnlichen Farben benützen, zweitens sind sie weit dauerhafter und lassen sich viel einfacher ausbessern als die Rahmen. Bei diesen macht man gerne geltend, daß der poröse Webstoff infolge der ungehinderten Zirkulation der warmen Luft einem rascheren Austrocknen der Farben günstiger ist als die festen Bretter, eine Tatsache, welche, wie die Erfahrung lehrt, jedoch nur für eine sehr beschränkte Anzahl

von Farben zutrifft, im großen und ganzen wiegt aber dieser Vorteil die erwähnten Nachteile keineswegs auf.

Gut bewährt sind auch Trockenbretter aus gelochtem Metallblech oder Rahmen mit Metallgeflecht, die allerdings etwas kleiner bemessen sein müssen, aber auch handlicher sind. Um das Verrosten zu verhindern, sind die Bleche, Rahmen und Geflechte im ganzen verzinkt oder verzinnt. Auf diese wird ein kräftiges, saugendes Papier als Unterlage für die Farben gebreitet, das man nach der Verwendung aufbewahrt, um es für die gleiche Farbe wiederholt zu verwenden. Die Drahtnetze und gelochten Bleche gestatten der Wärme und der bewegten Luft leichten Zutritt zu den Farben,

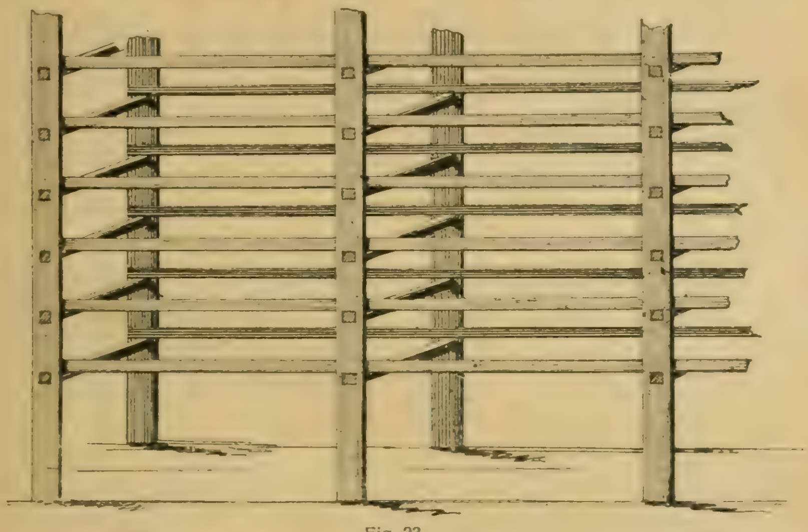


Fig. 23.

und das saugende Papier, das immer schnell wieder trocken wird, wirkt bis zu einem gewissen Grade, außerdem Wasser entziehend, auf das Trockengut gut ein.

In vielen Fabriken verwendet man auch einfache gehobelte, etwa 20 cm breite Trockenbretter ohne Rand- und Querleisten, mit der Begründung, daß diese einfachste Form, weil der Zutritt der Luft ungehindert erfolgen kann, das Trocknen der Farben begünstige. Abgesehen davon, daß diese Bretter leicht springen und sich noch leichter werfen, sind sie insofern unpraktisch, als beim Ableeren der trockenen Farben ein großer Teil verschüttet wird, wodurch im Laufe der Zeit nicht nur ein ganz ansehnlicher Schaden entsteht, sondern auch die Trockenräume ein unsauberes Aussehen erhalten.

Die Gestelle, die den Trockenbrettern als Unterlage dienen, sind sowohl aus Holz als auch aus Eisen hergestellt und müssen, da sie eine zumeist recht große Anzahl von Trockenbrettern aufnehmen sollen,

ganz besonders stark gearbeitet sein. Die Anordnung solcher Gestelle, wie sie sowohl im Freien, als auch in den geschlossenen Trockenräumen allgemein gebräuchlich ist, wird aus Fig. 23 leicht verständlich. Für das Trocknen im Freien sind die Gestelle natürlich mit einem entsprechend angeordneten Schutzdache zu versehen. —

Die Heizung der geschlossenen Trockenräume kann auf zweierlei Weise bewirkt werden, und zwar entweder mittels direkter Feuerung (Luftheizung) oder aber mittels Dampf. In beiden Fällen ist es erste Bedingung, daß die gewählten Räume durch feste und dichte Mauern gebildet werden, um ein unnötiges Entweichen der warmen Luft zu vermeiden. Als wichtigstes Moment ist bei der Anlage eines Trockenraumes eine zweckmäßig durchgeführte Ventilation in Betracht zu ziehen. Deren Aufgabe ist es, dem Raume stets eine genügende Menge trockener Luft zuzuführen und im gleichen Verhältnis die mit Feuchtigkeit gesättigte Luft rasch zu entfernen. Diese Aufgabe kann auf so verschiedenartige Weise erfüllt werden, daß es an dieser Stelle ganz unmöglich ist, jede einzelne Methode zu besprechen, und wir wollen daher nur zwei Systeme, wiederum diejenigen, welche sich durch größte Einfachheit bei zuverlässiger Leistung auszeichnen, in folgendem anführen.[1]

Bei Beantwortung der Frage, welcher von beiden Beheizungsarten man bei der Anlage den Vorzug einräumen soll, ob derjenigen mittels Dampfes oder derjenigen mittels direkter Feuerung, sind eine Reihe, zum Teil sehr wichtiger Umstände in Erwägung zu ziehen. Vor allem ist dabei die Eigenart der einzelnen Farben insofern zu berücksichtigen, als diese nach beiden Systemen nicht immer gleich befriedigend austrocknen, wie dies am auffälligsten z. B. bei den Chromgelben, Chromgrünen, beim Bremerblau usw. zu Tage tritt. Während diese nämlich in solchen Räumen, die mit direktem Feuer geheizt werden, allgemein ohne irgendwelche von ihrem gewöhnlichen Verhalten in der Wärme abweichenden Veränderungen austrocknen, geschieht dies unter denselben Bedingungen in Trockenkammern, die durch Dampf erwärmt sind, selten in befriedigender Weise. Diese Tatsache läßt sich in der Praxis noch bei manchen anderen Farben beobachten, ohne daß man immer eine genügende Erklärung dafür hätte.

Ausschlaggebend werden natürlich bei der Anlage und Wahl der Beheizungsart in zweiter Linie der Kostenpunkt für die Beschaffung des Heizmaterials und die jeweilig herrschenden Arbeitslöhne sein, denn es ist einleuchtend, daß die Wartung einer direkten Feuerungsanlage einer größeren Aufmerksamkeit bedarf als die Dampfheizung, die ohne besondere Mühe von jedem intelligenten Arbeiter bedient werden kann. Im allgemeinen darf man behaupten, daß sich die direkte Feuerung, verständige Bedienung vorausgesetzt,

[1] Hüttig. Heizungs- und Lüftungsanlagen in Fabriken. Leipzig. Spamer. Der Ventilator im Dienste der Farben- und Lackfabrikation. Farbe und Lack, 1920.

gegenüber der Dampfheizung insofern billiger stellt, als damit gewöhnlich ein bei weitem rascheres Austrocknen der Farben erzielt wird. Wenn man dann ferner noch bedenkt, daß bei ersterem Heizsystem ein Umschlagen der zu trocknenden Farben weniger zu befürchten ist, so müßten eigentlich die beiden angeführten Gründe genügen, dieser Beheizungsart unter allen Umständen den Vorzug zu geben. Daß dies dennoch nicht immer geschieht, hat seine Ursache wohl vor allem in der größeren Möglichkeit einer Überhitzung und der damit verbundenen Feuersgefahr, die natürlich bei der Dampfheizung vollkommen ausgeschlossen sind. Diese zeigt aber dagegen wieder insofern unstreitig einen Nachteil, als durch Undichtigkeiten der Rohrleitungen, der Ventile, der Verbindungsstellen der Heizkörper usw. — Mängel, die nicht immer ganz vermieden werden können — Feuchtigkeit in den Trockenraum gebracht wird. Eintretender Dampf aber kann dem Trockenverlaufe mehr oder weniger hinderlich sein, und das um so nachhaltiger, als diesen Übelständen gewöhnlich nicht die nötige Aufmerksamkeit geschenkt wird und Reparaturen meistens erst dann vorgenommen werden, wenn sich der entweichende Dampf durch Zischen bemerkbar macht.

Beide Heizverfahren haben neben ihren Vorzügen auch Mängel. Die allgemeine Erfahrung spricht, wie oben begründet, meistens für eine Anlage mit direkter Feuerung, wenn es halbwegs die Örtlichkeit und Verhältnisse gestatten. Sollte diese Heizart aus irgendwelchen Gründen unausführbar sein, so wird man sich an zweiter Stelle erst für eine Dampfheizung entscheiden.

Eine zwar einfache, aber in jeder Hinsicht doch zweckmäßige Heizanlage mit direkter Feuerung, gleichzeitig für zwei Trockenräume gedacht, zeigt uns Fig. 24.

Die in der Abbildung mit R und R′ bezeichneten Räume stellen die beiden Trockenkammern dar, die sich direkt über den Kellerräumen K und K′ befinden. In einem dieser Räume ist der Koksofen O, von einem eisernen Mantel G umgeben, aufgestellt. Der Koksofen O selbst ist aus sehr starkem Eisenblech gefertigt und innen mit feuerfesten Ziegelsteinen ausgemauert. Die Öffnung E, die mittels einer Kappe aus Eisenblech je nach Bedarf geschlossen werden kann, dient zur Beschickung des Ofens mit Heizmaterial, während durch die gegenüberliegende Öffnung der entstehende Rauch und die sich entwickelnden Gase in den Rauchkanal F abgeleitet werden.

Wenn der Ofen in Tätigkeit gesetzt wird, so erwärmt sich die in dem Gehäuse G befindliche Luft und steigt durch die im Dache D des Mantels G angebrachten Rohre C und C′ in die Trockenräume R und R′, welcher Vorgang sich infolge der immer wieder frisch zugeführten Luft stets von neuem wiederholt. Die Leitungsrohre CC′, welche ebenfalls aus starkem Eisenbleche angefertigt sind, tragen an ihren obersten Enden die mit einer Anzahl Schlitze versehenen Trommeln B und B′, vermittelst welcher durch eine einfache Um-

drehung der Zutritt der erwärmten Luft in die Trockenkammern beliebig eingestellt werden kann.

Die notwendige Ventilation der Trockenräume wird am zweckmäßigsten in der Mitte, und zwar an der Decke des Raumes angebracht, wie aus der Zeichnung ersichtlich ist. Zum Ableiten der

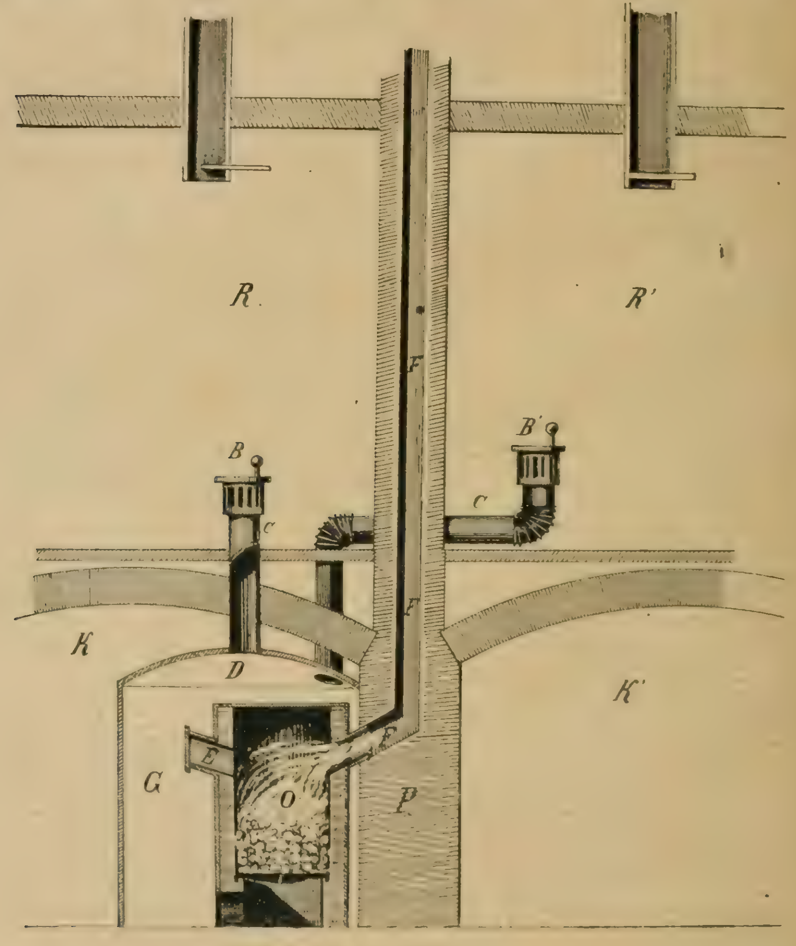


Fig. 24.

verbrauchten, mit Feuchtigkeit gesättigten Luft bedient man sich eiserner oder auch hölzerner Rohre, die an ihrem untersten Ende mit einem Schieber versehen sind.

Bei halbwegs aufmerksamer Bedienung wirkt die oben geschilderte Trockeneinrichtung vorzüglich und bewährt sich besonders

beim Austrocknen von Bleichromaten, Chromgrünen, Bremerblau usw. in durchaus befriedigender Weise.

Zur Benützung von gespanntem Dampfe als Wärmequelle zum Heizen der Trockenräume wird der Dampf durch ein System von Heizrohren (Rippenheizkörper, Fig. 25) geleitet, welche sich etwa $^1/_2$ m über dem Boden des Raumes innerhalb der Trockengestelle befinden. Der Vollständigkeit halber sei eine Trockenanlage mit Dampf- und Rippenheizkörpern (Fig. 26), im Grundriß gezeichnet, vor Augen geführt, um auch in diesem Falle eine vorherige Übersicht zu erleichtern.

In der Zeichnung, die den Grundriß einer Trockenkammer darstellt, bedeuten R R R die in diesem Falle geraden und liegend angebrachten Rippenheizkörper, welche unter sich teilweise durch die Dampfrohre DD verbunden, teilweise aber auch direkt mit ihren eigenen Flanschenansätzen EE verschraubt sein können. Der zur Erwärmung des Raumes bestimmte, am zweckmäßigsten direkte Dampf tritt bei A ein und kann mittels der Ventile V und W je nach Wunsch und Erfordernis sowohl nach der einen, als nach der anderen Seite geleitet werden. In beiden Fällen tritt der Dampf bei B aus dem Raume aus und mündet in einen daselbst angebrachten Kondensationsapparat, falls man nicht beabsichtigt, einen weiteren Raum damit zu erwärmen. Wenn in der Fabrik eine Dampfmaschine betrieben wird, so kann man in vorteilhafter und billiger Weise den Abdampf zur Heizung der Trockenräume verwerten.



Fig. 25.

Um dem in größeren oder geringeren Mengen auftretenden Kondensationswasser einen leichteren Abfluß zu ermöglichen, ist es ratsam, der ganzen Anlage der Rippenheizkörper, von A beginnend, bis zum Austritt des Dampfes nach B hin eine leichte Neigung (Gefälle) zu geben, so zwar, daß also die Rippenheizkörper bei A am höchsten, bei B dagegen am niedrigsten zu liegen kommen.

Es ist wohl selbstverständlich, daß alle Verschraubungen, die der Dampf ja alle ohne Ausnahme durchströmen muß, mit einer soliden und dauerhaften Verpackung aufs sorgfältigste abzudichten sind, um jedem, auch dem geringsten Entweichen des Dampfes innerhalb des Trockenraumes gleich von Anfang an zu begegnen, da dies, abgesehen von der leicht möglichen Verzögerung des Trockenverlaufes selbst, auch vielfach noch andere unliebsame Folgen für gewisse Farben nach sich ziehen kann. Die übrigen, für eine gut wirkende

Trockenanlage erforderlichen Einrichtungen, wie Ventilation, dichte Wandungen usw. unterscheiden sich natürlich von denjenigen der Luftheizung in keiner Weise, so daß wir auf das an jener Stelle schon Gesagte verweisen können.

Besonders eine wirksame Ventilation wird man bei allen Trockenanlagen als wesentlichsten Faktor im Auge behalten müssen. In einem wenig oder selbst gar nicht geheizten Raum kann man feuchte Stoffe aller Art trocknen, oder wenigstens lufttrocken machen, wenn nur eine wirksame Ventilation vorhanden ist. Fehlt aber diese, so ist es selbst in überheizten Räumen nicht möglich,

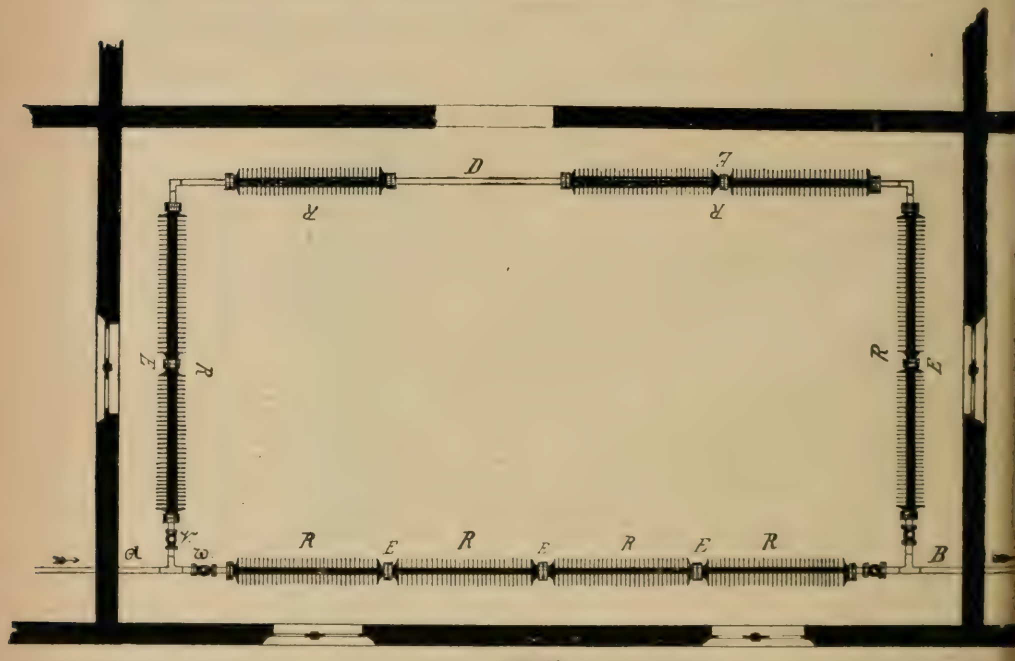


Fig. 26.

eine Trocknung durchzuführen. Ist eine Ventilation durch die natürliche Luftbewegung nicht in genügendem Maße zu erreichen, so muß man zu künstlicher Luftbewegung seine Zuflucht nehmen, durch Exhaustoren, welche die Luft aus dem Trockenraume heraussaugen oder durch Kompressoren, welche Luft in den Raum hinein und hindurch treiben.

Zur Beschleunigung des Trockenvorganges hat man neuerdings auch umständlichere Anlagen geschaffen, deren Wirkung von den verschiedensten Gesichtspunkten aus gedacht ist. So sind z. B. Trockendarren gebaut, welche einen Tisch aus gußeisernen Platten darstellen. An die Platten sind Dampfrohre angegossen, die, untereinander ver-

bunden, vom Kesseldampf durchzogen werden. Diese Heizrohre erwärmen die Darrplatten, auf welche das Trockengut ausgebreitet wird und gleichzeitig die von unten zutretende frische Luft. Über der Darre ist ein kastenartiger Aufbau angeordnet, der Abzüge nach oben hat. Die erwärmte Luft streicht über das Trockengut, nimmt die Feuchtigkeit auf und zieht oben ab. Die Anordnung mehrerer kleiner Darren in einer kasten- oder tonnenartigen Umhüllung ergibt die Trockenschränke, welche mit Luftwechsel und auch mit Vorrichtungen versehen sein können, welche im Innern des Schrankes eine Luftverdünnung bewirken; in letzterem Falle haben wir die Vakuumtrockenschränke. Die genaue Einhaltung gewisser Temperaturen, die Regelung des Luftwechsels, wie sie durch diese Apparate ermöglicht werden, kann für wertvollere Produkte von Wichtigkeit sein. Es sei hier beispielsweise auf die Trockenschränke von Emil Paßburg in Berlin hingewiesen, welche aus Eisen gebaut sind, während der „Wilma" der Trockenschrank und Apparatebau G. m. b. H. in Stuttgart aus Holz gebaut wird. Auch andere Firmen bauen derartige Apparate.

Erwähnt seien auch noch die umlaufenden Trockentrommeln, in welchen das Trockengut durch eine Schneckenschraubenvorrichtung vorwärts bewegt wird. Das Material wird bei entsprechender Einstellung auf der einen Seite feucht eingefüllt und verläßt den Apparat auf der anderen Seite trocken. Bei einer anderen Anordnung taucht die mittels Dampf von innen geheizte langsam umlaufende Trommel in einen mit Farbteig gefüllten Behälter und überzieht sich auf ihrer ganzen Mantelfläche mit einer dünnen Farbschicht, die nach Dreiviertel-Umlauf der Trommel trocken geworden ist und durch eine an geeigneter Stelle angebrachte Schab- oder Bürstvorrichtung entfernt wird, um sofort wieder durch Eintauchen der Trommel in den Farbenteig erneuert zu werden.

Endlich haben wir noch Trockenplatten, flache trommelartige Apparate von ca. 2 m Durchmesser und $^1/_4$ m Höhe, welche innen mit Dampf geheizt werden. Durch einen Trichter oder sonstige Beschickungsvorrichtung wird der Farbbrei in der Mitte der Trommel aufgegeben und von hier aus durch zwei sich im Kreise über die Oberfläche bewegende Flügel mit Schabvorrichtung allmählich über die ganze Oberfläche bewegt und schließlich in ein Sammelgefäß abgestrichen; während des Bewegens über die geheizte Platte ist das Material völlig getrocknet.

In einer Anzahl von Betrieben werden auch die sogenannten Etagen-Trockenapparate namentlich zum beschleunigten Austrocknen von grubenfeuchten Farberden mit Erfolg verwendet. Es sind dies übereinander angeordnete kreisrunde Platten mit Doppelwandung, die von zwei Stellen aus mit überhitztem Dampf gespeist werden, und je zwei mäßig große Öffnungen enthalten, welche die Verbindung der Platten unter sich regeln. Das Trockengut wird mittels Elevators auf

die oberste Platte geführt und fällt, durch ein allen Platten gemeinsames Rührwerk fortbewegt, durch die erwähnten Öffnungen von Platte zu Platte abwärts, bis es mehr oder weniger vollkommen entwässert die unterste Platte verläßt.

Alle diese Vorrichtungen haben trotz ihrer zweifellos sinnreichen Konstruktion aber doch auch große Mängel und sind immer nur für einzelne Massenartikel, die durch eine Berührung mit Metall und durch höhere Temperaturen nicht leiden, brauchbar.

In größeren Betrieben wird endlich mit Erfolg von den Trockenkanälen Gebrauch gemacht. Es sind dies tunnelartige massive Bauten, durch welche ein Schienengeleise läuft. Auf den Schienen laufen Rollwagen, welche die Gestelle mit dem Trockengut tragen. Eine Anzahl derartiger kleiner Wagen wird in den Tunnel eingeführt und langsam vorwärts bewegt. Von dem entgegengesetzten Ende des Tunnels, welcher also der Endpunkt für die Wagenbewegung ist, strömt erhitzte Luft ein, die die Wagen nacheinander umspült und dem Trockengute die Feuchtigkeit allmählich entzieht. Die Wagen gelangen also nach und nach in immer höher erhitzte Teile des Tunnels, das auf ihnen ruhende Trockengut wird immer stärker erwärmt und ihm durch die trockene, heiße Luft schließlich so vollständig seine Feuchtigkeit entzogen, daß die Produkte am Austrittsende vollkommen pulvertrocken anlangen. In großen Betrieben kann durch eine solche Kanaleinrichtung der Trockenvorg ng ganz außerordentlich schneller und bequemer als in Trockenkammern durchgeführt werden, und die erhöhten Anlagekosten machen sich durch den Gewinn an Zeit und die Vereinfachung der Arbeitsleistung reichlich bezahlt. Allerdings ist dabei vorausgesetzt, daß die Leistung der Fabrik eine so umfangreiche ist, daß der Kanal während des ganzen Tages im Betriebe erhalten werden kann und die betreffenden Farben, ohne an Lebhaftigkeit einzubüßen, ein rasches Trocknen vertragen.

In neuester Zeit hat man dem Kanal-Trockensystem immer größere Aufmerksamkeit zugewandt und ist dabei zu Einrichtungen gelangt, die auch beim Austrocknen gegen den Einfluß von Wärme empfindlicherer Farben sehr günstige Resultate ergeben. Erwähnenswert in diesem Sinne ist besonders jenes System, das eine Reihe nebeneinander liegender 2 m breiter, 2 m hoher und 1 m tiefer Kammern vorsieht, die mit ziemlich dicht übereinander quer angebrachten Eisenstäben zum Aufstellen der Trockenbretter versehen sind. Die Kammern sind über einem, die Wärmequelle (Stahlrohre mit direkter Feuerung oder mittels Dampf gespeister Rippenheizkörper) enthaltenden Kanal errichtet und können gleichzeitig oder einzeln erhitzt werden. Parallel führt ein zweiter wesentlich schmälerer Kanal, der durch verstellbare Schieber mit jeder einzelnen Kammer in Verbindung gebracht werden kann und dazu dient, den Kammern fortgesetzt frische Luft zuzuführen. Diese wird durch

einen sehr rasch laufenden Ventilator in den letztgenannten Kanal eingepreßt, tritt durch die Schieber, zwischen den Stahlrohren oder Rippenheizkörpern erhitzt, in die Kammern, die sie, über sämtliche Trockenbretter streichend, durch einen an der Decke jeder Kammer angebrachten Schlitz wieder verläßt. Damit der Luftwechsel in allen Kammern ein möglichst gleichmäßiger ist, münden alle Austrittsschlitze in einem etwa 1 m hohen Kanal über den Trockenkammern, der somit die verbrauchte Luft aus allen Kammern aufnimmt und infolge des durch den Ventilator erzeugten Druckes ins Freie führt. Jede Kammer ist mittels einer eisernen Türe (zu empfehlen sind Doppeltüren) luftdicht verschließbar.

g) Das Zerkleinern der trockenen Farben.[1]

Die trockenen Farben kommen gegenwärtig vorzugsweise in Form eines feinen Pulvers, welches sie für die meisten Verwendungszwecke am geeignetsten macht, in den Handel, und da die Feinheit des Pulvers ausschließlich durch die Verwendungsart der Farben selbst bedingt wird, so ist ihre Überführung in diese Form ein sehr wichtiger Teil der Farbenfabrikation. Die Lösung dieser Aufgabe ist an und für sich schon keine einfache. Sie wird um so schwieriger, als viele farbenverwendende Industrien einerseits gezwungen sind, zur Erzeugung konkurrenzfähiger Produkte den denkbar höchsten Grad von Feinheit des Pulvers zu fordern, während anderseits wieder viele Farben infolge ihrer physikalischen und chemischen Eigenart der Überführung in ein sozusagen unfühlbares Pulver mitunter recht bedeutende Hindernisse entgegensetzen. Es wäre unrichtig, annehmen zu wollen, daß ein und dieselbe Zerkleinerungsmaschine ihrer Bauweise nach für alle Farben gleich vorzügliche Ergebnisse liefere, denn während eine Anzahl Farbkörper eine zu fettige oder zu tonige Beschaffenheit aufweist, um sie mit den gewöhnlichen Zerkleinerungsmaschinen vermahlen oder danach gar sieben zu können, verändern andere wieder bei dieser Behandlung ihr Aussehen ganz bedeutend und werden im Tone zum Teil stumpf und unansehnlich, andere aber auch erfahren eine höhere Lebhaftigkeit. Noch andere Farben greifen durch ihre allzu große Härte die Zerkleinerungsmaschinen in empfindlichster Weise an, oder erleiden durch die infolge der Reibung entstehende Wärme eine merklich schädliche Beeinflussung, sie „brennen“ wie der Fachmann sagt.

Es sind also beim Zerkleinern der Farben eine ganze Reihe außerordentlich wichtiger Punkte zu beobachten, Umstände, die besonders schwer ins Gewicht fallen können, wenn man vor die Aufgabe gestellt ist, eine Farbe nach fremdem Muster liefern zu müssen. Die richtige Auswahl der Zerkleinerungsmaschinen, deren Verschieden-

[1] Noske. Zerkleinerungsvorrichtungen und Mahlanlagen. Leipzig, Spamer. Hugo Fischer. Technologie des Scheidens, Mischens, Zerkleinerns. Leipzig, Spamer. Machwitz. Verschiedene Mahlverfahren. Farben-Ztg. 1920/21. Über Mischen und Mischmaschinen. Farbe und Lack, 1921.

heit in der Bauweise bei den Fortschritten der Maschinentechnik allmählich eine recht große geworden ist, erfordert also nicht nur eine genaue Kenntnis und richtige Beurteilung der Farben und ihrer mannigfachen Eigenschaften, sondern auch eine weitgehende Erfahrung betreffs der Leistungsfähigkeit und Wirkungsweise der zahllosen von den verschiedenen Fabriken empfohlenen Maschinen selbst.

Trotzdem soll man aber bei der Anschaffung von Zerkleinerungsmaschinen nicht allzu wählerisch zu Werke gehen, sondern, eingedenk der Tatsache, daß infolge der so sehr verschiedenartigen Beschaffenheit der Farben eine vollkommen einwandfreie Zerkleinerungsmaschine in der Farbenfabrikation nun einmal nicht existieren kann, darauf bedacht sein, möglichst viele Mahlvorrichtungen verschiedenster Bauart zu besitzen. Denn nur darauf kommt es an, wenn man sich die Möglichkeit verschaffen will, den vielseitigen Wünschen der Kundschaft gerecht zu werden. Eine häufige Ursache der leidigen Lieferungsverzögerungen besteht in dem Mangel an zureichenden Zerkleinerungsmaschinen.

Wenn wir bestrebt sind, in dem folgenden Kapitel den Praktiker mit einer Anzahl der wichtigsten und bestbewährten Zerkleinerungsmaschinen bekannt zu machen, so werden wir auch bemüht sein, bei der späteren Besprechung der einzelnen Farben und ihrer fabrikmäßigen Herstellung mit Ratschlägen an die Hand zu gehen, wie die einzelnen Farben ohne Gefahr für ihren vollen Handelswert am geeignetsten zu vermahlen und zu sieben sind.

Wir können die zahlreichen Zerkleinerungsmaschinen für trockene Farben in vier Gruppen einteilen und zwar:

1. in solche, welche die Vorzerkleinerung — das Quetschen oder Schroten — der Farben übernehmen;
2. in solche, welche durch eine Art Zerreibung das vorgeschrotene Gut weiter, d. h. feiner vermahlen;
3. in solche, welche die Arbeit des Durchsiebens ausüben, und
4. in solche, welche wenigstens zwei der genannten Behandlungen, oder auch alle zusammen mit einem Male ausführen.

Es sind zu rechnen zu

Gruppe 1: Die Koller-, Schlag-, Poch- oder Walzenmaschinen (Kollergänge, Schrotmühlen, Kegel- oder Glockenmühlen, Schleudermühlen oder Desintegratoren usw.).

Gruppe 2: Die Mahlmühlen (Mahlgänge, Excelsiormühlen usw.).

Gruppe 3: Sämtliche Siebmaschinen (Plansiebe, Chasseurs, Sichtmaschinen usw.).

Gruppe 4: Die Kugelmühlen mit oder ohne Siebvorrichtung, Kollergänge mit Sortier- und Siebeinrichtung usw.

Auf den meisten der angeführten Apparate läßt sich auch das Mischen zweier oder mehrerer Farben, gleichgültig, ob sie schon in

Pulver- oder Brockenform vorhanden sind, in mehr oder weniger vollkommener Weise vornehmen. Über diese in der Farbenfabrikation oft wiederkehrende und darum ungemein wichtige Verrichtung werden wir an anderer Stelle ausführlich berichten, da es vorerst nötig erscheint, die Maschinen, ihre Einrichtung und fachgemäße Behandlung kennen zu lernen.

Vorzerkleinerungsmaschinen.

1. Die Kollergänge.

Es ist wohl nicht angängig, alle die verschiedenartigen Bauweisen dieser äußerst leistungsfähigen Maschine an dieser Stelle einer näheren Betrachtung zu unterziehen, und wir wollen daher nur zwei

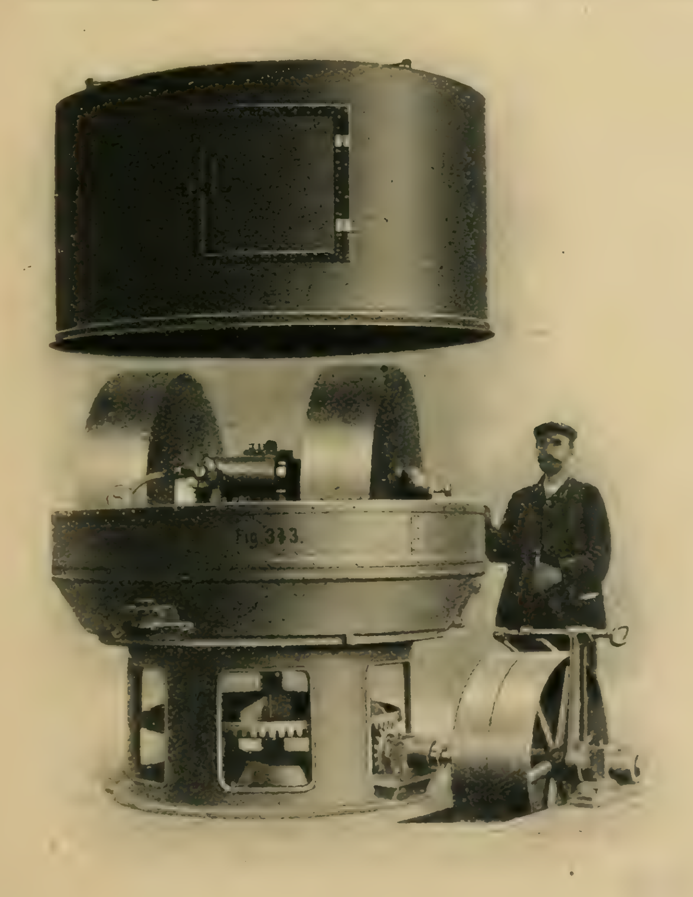


Fig. 27.

Arten eingehender beschreiben, um einen hinlänglichen Einblick in die Arbeitsweisen der Kollergänge zu geben.

Dem Grundsatze nach bestehen alle Kollergänge aus einem feststehenden oder sich drehenden Teller, auf welchem zwei, durch eine stehende Welle umgetriebene, mittels einer rechtwinklig an der stehenden Welle angebrachten Achse miteinander verbundene sogenannte Läufer in exzentrischen Kreisen rund um die vertikale Welle laufen (s. Fig. 27). Das auf dem Teller befindliche Mahlgut wird durch die rollende Bewegung der schweren Läufer allmählich zerdrückt und nach Verlauf eines entsprechend langen Zeitraumes in ein mittelfeines Pulver verwandelt.

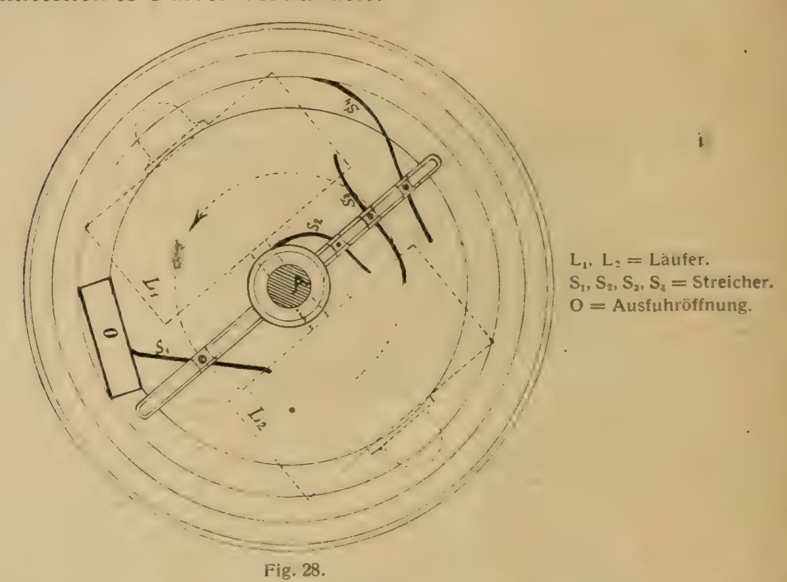


Fig. 28.

Die Läufer werden sowohl massiv aus Gußeisen oder mit aufgekeilten Mahlkränzen aus Stahl- oder Coquillenhartguß, als auch aus Stein, nach Art der bekannten Mühlsteine ausgeführt, und je nach Art der Läufer werden auch die Sohlplatten, auf welchen sie laufen, aus Gußeisen, Stahl- oder Hartguß oder auch aus Stein (Granit) hergestellt.

Für die Zwecke der Farbenfabrikation im allgemeinen sind die Kollergänge aus Stein ganz entschieden allen jenen aus anderem Material gefertigten vorzuziehen, obwohl man in den modernen Farbenfabriken für besondere Farbarten, z. B. die Erdfarben, Schwerspat, Glimmer usw. auch mehr und mehr Kollergänge aus Eisen in Verwendung sieht.

Bei steinernen Läufern wird der Bodenstein zur Bildung des Tellers mit einem ziemlich hohen Kranze aus Eisen (in älterer Aus-

führung auch aus Holz) versehen, um eine möglichst große Menge des Mahl- oder Mischgutes auf einmal in Behandlung nehmen zu können. Eine bestimmte Stelle dieses Kranzes läßt eine mit einem Schieber verschließbare Öffnung frei, welche nach außen hin in einen Ansatzstutzen ausläuft. Der letztere dient dazu, die genügend zerkleinerte und mittels eines Streichers gesammelte Farbe in ein untergestelltes Gefäß zu befördern. Mit der vertikalen Antriebwelle des Kollerganges sind in dem Zwischenraume, welchen die beiden Läufer bilden, einander genau gegenüberliegend diametral zwei starke vierkantige Eisenstangen fest verbunden, die auf diese Weise die ganze Fläche

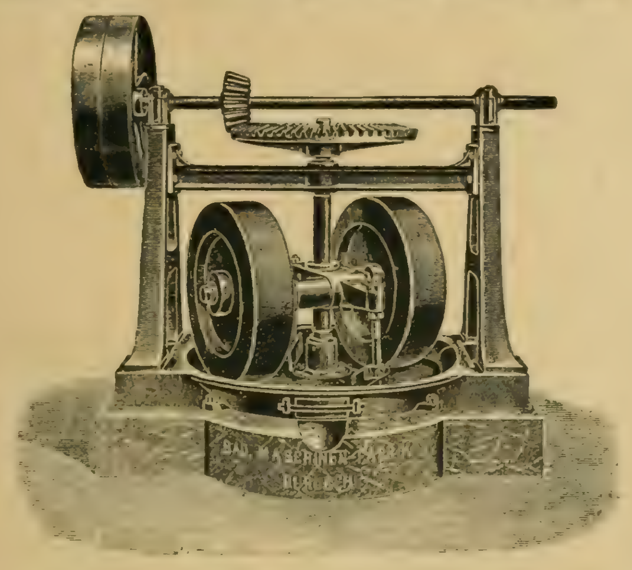


Fig. 29.

des Bodensteines in einer Höhe von etwa 30 cm bestreichen müssen. Die Stangen selbst tragen eine Anordnung vertikal und wagrecht verstellbarer, messerartiger Streicher, welche sich in einem Abstande von einigen wenigen Millimetern über dem Bodensteine bewegen und den Zweck haben, das etwa festgedrückte zerquetschte Mahlgut wieder aufzulockern und von neuem direkt unter die Läufer zu führen (s. Fig. 28).

Wir unterscheiden in der Praxis zwischen Kollergängen mit unterem und solchen mit oberem Antrieb. Erstere Bauart (Fig. 27) ist aus verschiedenen Gründen der letzteren vorzuziehen, denn einmal ermöglicht die vertikale Antriebwelle infolge ihrer Kürze die Anbringung einer Haube derart, daß diese, auf dem Kranze stehend, den ganzen Apparat bedeckt und dadurch eine Belästigung der bedienenden Arbeiter durch Staub vermeidet, und dann gewähr-

leistet der Antrieb von unten durch die festere Einlage der Riemenscheiben, der Kammräder und der sie verbindenden wagrechten Welle in ein sicheres Fundament einen ruhigeren Gang der Läufer und damit eine bedeutende Schonung des ganzen Apparates. Einen Nachteil hat diese Konstruktion allerdings darin, daß der untere Antrieb ein vollständiges Umschreiten des Kollerganges unmöglich macht, wodurch der Arbeiter in den notwendigen Hantierungen mitunter etwas gestört sein kann.

Bei dem Antrieb des Kollerganges von oben (Fig. 29) müssen Riemenscheibe und Übertragungswelle entweder an der Decke des Arbeitsraumes mittels Hängelager angebracht werden, oder sie sind auf zwei starke Stützen, wie in der Figur angegeben, anzuordnen. Erstere Anlage erweist sich bei der großen Schwere des Apparates und dem bedeutenden Widerstand, den die Läufer gewöhnlich bei ihrer Arbeit zu überwinden haben, erklärlicherweise oft als zu schwach, so daß häufige Reparaturen und die damit verbundenen Arbeitsstörungen eintreten können. Die Anordnung auf Stützen jedoch beengt unnötigerweise den Raum, der gerade hier der Sicherheit und der Bequemlichkeit halber am meisten geboten ist. Diese beiden Gründe müssen eigentlich schon genügen, bei Anschaffung eines Kollerganges demjenigen mit unterem Antrieb ohne weiteres den Vorzug zu geben.

In neuerer Zeit werden auch vielfach Kollergänge mit umlaufenden Tellern gebaut, ohne daß jedoch die Erwartungen, welche man in bezug auf besonders hervorragende Leistungsfähigkeit an diese Maschinen stellen zu dürfen glaubte, in Erfüllung gegangen wären. Trotz dem bei weitem verwickelteren Mechanismus haben diese Apparate vor den gewöhnlichen Kollergängen, wenigstens in der Farbenfabrikation, nichts voraus.

Die Beaufsichtigung der Kollergänge sollte nur ganz zuverlässigen und erfahrenen Arbeitern überlassen werden, weil fast jede Farbe eine besondere Behandlung auf diesen Maschinen erfordert. Ist die Bedienung eine nicht sachgemäße, so kann infolge von Zeitverschwendung die Bearbeitung einzelner Farben sowohl, als besonders auch der noch häufiger vorzunehmenden Farbenmischungen recht teuer zu stehen kommen, eine Tatsache, die in den meisten Farbenfabriken viel zu wenig Beachtung findet. Es ist auch keineswegs immer vorteilhaft, möglichst schwere Kollergänge aufzustellen, da diese bei einem größeren Kraftverbrauch in vielen Fällen nicht mehr leisten, als wesentlich kleinere, leichter bewegliche Apparate derselben Bauart. Dasselbe gilt von der Umdrehungsgeschwindigkeit der Kollergänge: die langsamer laufenden zerkleinern und mischen in der Regel weit durchgreifender als die schnell gehenden. Eine guteingerichtete Farbenfabrik arbeitet mit mehreren Kollergängen, darunter auch solchen, welche nicht mehr als 50 bis 100 kg Farbe auf einmal fassen, um damit die kleineren Bestellungen prompt

erledigen zu können. Die zeitraubende und häufig auch mit Materialverlusten verknüpfte Reinigung der Kollergänge macht es wünschenswert, deren für jede Farbengruppe wenigstens einen zu besitzen, also je einen für weiße, graue und gelbe, für rote, für grüne und blaue bzw. violette Farben. Um die beim Pulverisieren trockener Farben auf den Kollergängen stets mehr oder weniger stark auftretende Staubbildung zu beseitigen, sind in den besser eingerichteten Farbenbetrieben die Kollergänge meistens mit passenden Hauben (Fig. 27) versehen, welche, an Drahtseilen hängend, mittels Rollen und Kurbel sich bequem auf- und abwärts bewegen lassen.

2. Schleudermühlen oder Desintegratoren.

(Fig. 30 und 31.)

Sie bestehen aus zwei oder mehr konzentrisch ineinander laufenden Scheiben oder Trommeln (Schleuderkörben) aus Schmiedeeisen,

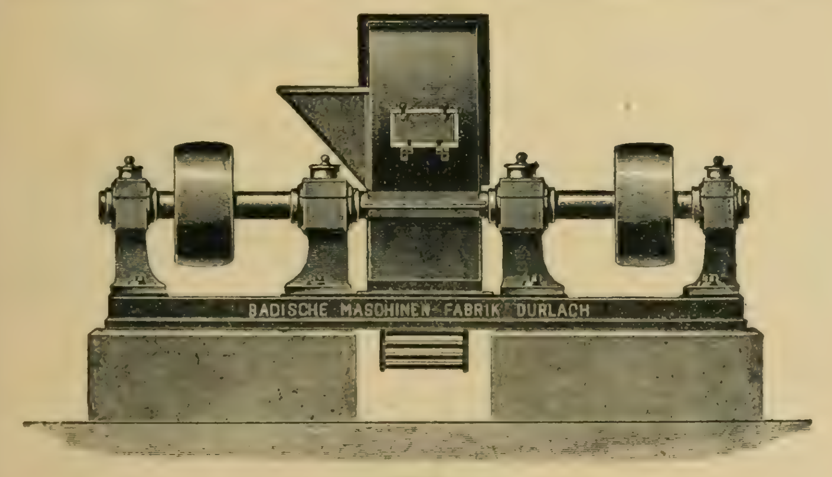


Fig. 30.

die an ihrer Peripherie eine größere Reihe von Stahlstäben oder Stiften tragen und mit großer Geschwindigkeit in entgegengesetzter Richtung umlaufen. Diese Bewegung wird durch zwei gesonderte, mit Ringschmierung gelagerte, massive Wellen erreicht, auf welchen die Trommeln sitzen. Da die Stiftreihen der einen Trommel zwischen denen der anderen kreisen, so werden bei der großen Umdrehungsgeschwindigkeit die von der Mitte aus zugeführten Materialien, bis sie infolge der Zentrifugalkraft nach außen gelangen können, von jeder Reihe in entgegengesetzter Richtung mit großer Gewalt der nächsten zugeschleudert und hierbei zerquetscht. Ein leicht entfernbares Blechgehäuse nimmt die in Pulverform ausgeworfenen

Materialien auf und läßt sie in ein bereitstehendes Gefäß fallen. Fig. 30 zeigt einen Desintegrator mit diesem Blechgehäuse.

Bei größeren Desintegratoren können die Schlagkörbe behufs Ausbesserungen oder Reinigung auseinandergezogen werden (Fig. 31). Neben der eben beschriebenen Bauart existieren noch zahlreiche andere Systeme von Schlagmühlen, die mit mehr oder weniger Vorteil auch in der Farbenfabrikation Verwendung finden können. Einer fast allgemeinen Anwendung erfreut sich jene Bauweise, bei welcher in dem schmalen Schlaggehäuse eine radähnliche Anordnung von Schlaghämmern, die auf einer Welle speichenartig mit ihren Stielen eingelassen sind, vorgesehen ist. Durch die große Umdrehungsgeschwindigkeit der Welle wird das in

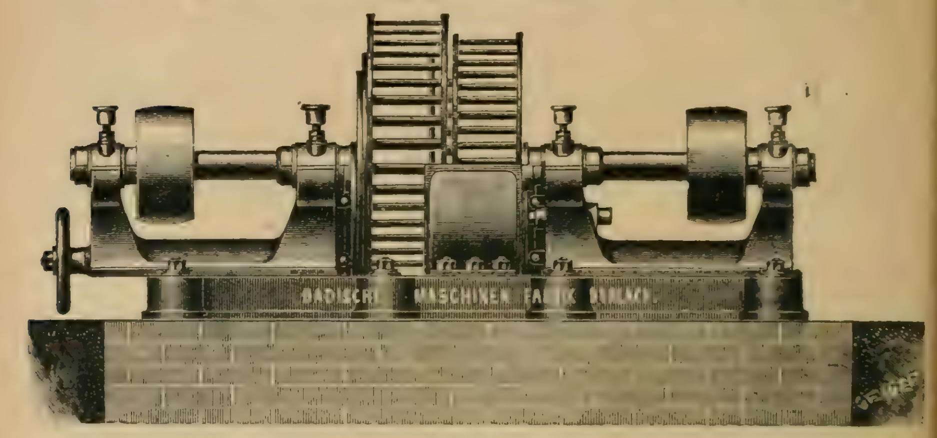


Fig. 31.

die Mitte des Schlaggehäuses eingeführte Mahlgut von den Hämmern zerquetscht, und das entstandene Pulver infolge der Zentrifugalkraft gegen eine siebartige Vorrichtung geschleudert, die aus einer Reihe von dreikantigen, in die Peripherie der Schlagtrommel eingelassenen Stäben gebildet wird. Zwischen den einzelnen Stäbchen bleibt eine ca. 0,5 mm breite Spalte, durch welche das feine Mahlgut in das Sammelgehäuse gelangt und von einem untergestellten Gefäße aufgefangen wird. Das nicht genügend zerkleinerte Material fällt in die Schlagtrommel zurück, wo es eine nochmalige Zerkleinerung erfährt.

Die Materialien werden bei allen Schlagmühlen entweder in Stücken von Nußgröße bis höchstens 40 mm in den Trichter der Maschine geschaufelt, oder dieser letztere steht mit einem länglichen, nach unten konisch auslaufenden Kasten in Verbindung, von welchem aus das Mahlgut mittels einer starken Schnecke aus Hartguß in die Schlagmühle befördert wird. Diese Anordnung hat den Vorzug, daß auch größere Stücke des zu mahlenden Materials in den Beschickungskasten gebracht werden können, die nun durch die Schnecke eine Art

Vorzerkleinerung durchmachen und überdies automatisch in stets gleicher Menge in die Mühle gelangen.

Die Schleudermühlen zeichnen sich durch große quantitative Leistungsfähigkeit aus, und ermöglichen unter anderem auch eine rasche Pulverisierung bzw. Vermischung toniger Massen, z. B. Tonerdekalkfarben. Auch das schwierig pulverisierbare Blanc fixe wird darauf rasch und sicher zu einem sehr feinen Pulver gestoßen. In der modernen Farbenfabrikation finden jedoch die Schleudermaschinen ihre Hauptanwendung zum Vermischen von Erd- und chemischen Farben untereinander, wobei sie sowohl in bezug auf qualitative wie quantitative Leistung kaum von einer anderen derartigen Maschine übertroffen werden dürften.

3. Kegel- oder Glockenmühlen (Fig. 32).

Wenn die Kollergänge und Desintegratoren überall da Verwendung finden, wo es sich um die Bewältigung großer Massen

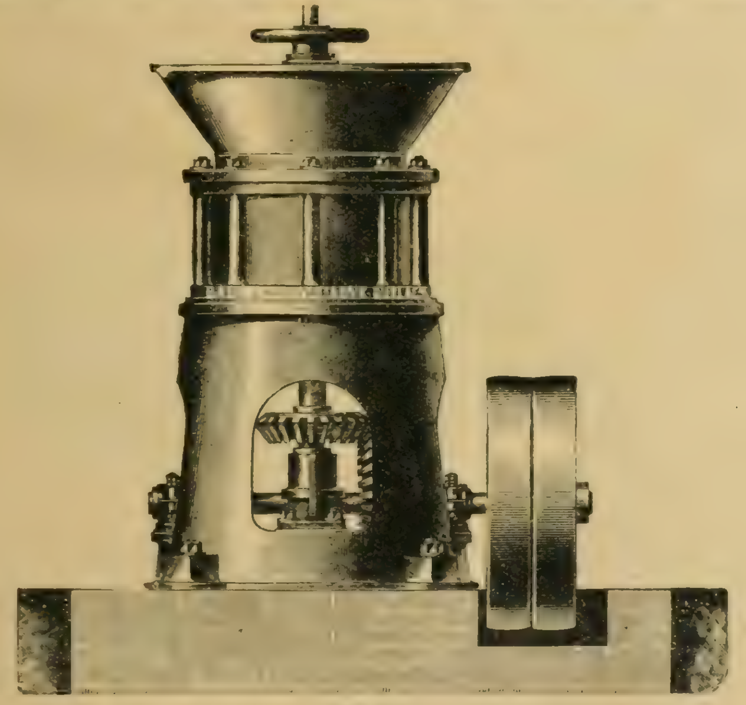


Fig. 32.

handelt, so gebrauchen wir zweckmäßig die Kegel- und Glockenmühlen nur dann, wenn die Feinpulverisierung geringerer Mengen in Frage kommt.

Die Mühlen bestehen in der Hauptsache aus einem sich drehenden Mahlkegel und einem feststehenden Mahlring. Beide sind konisch, jedoch in verschiedenen Winkeln, so daß ein sich von oben nach unten verjüngender Spalt entsteht. Der obere Teil des Mahlkegels, sowie des Mahlringes bzw. Mantelgehäuses, ist mit starken Vorbrechriffeln versehen, die nach unten in feinere Riffeln — die eigentlichen Mahlriffeln — auslaufen. Die mit den feineren Riffeln versehenen Teile des Mahlkegels und Mahlringes, welche beide aus sehr hartem Guß bestehen, sind aus Gründen des an dieser Stelle vorkommenden stärksten Verschleißes sehr leicht auszuwechseln. Die Einstellung des Mahlkegels für die jeweilig gewünschte Mahlfeinheit ist während des Betriebes durch eine Stellschraube zu bewirken. Das Mahlgut fällt in eine Rinne, aus welcher es durch am Mahlkegel befestigte Ausstreicher bis zur Austragsöffnung transportiert wird, und durch den Rohranschlußstutzen die Mühle verläßt.

Die Mühlen, die in besonders guter Ausführung von der Badischen Maschinenfabrik in Durlach als Spezialität gefertigt werden, sind sowohl für Hand-, als auch Riemenbetrieb eingerichtet.

Sie eignen sich in stärkerer Ausführung besonders auch zum Vorschroten von Farberden für die Koller- oder Mahlgänge.

4. **Schraubenmühlen** (Fig. 33).

Diese gehören zur Gattung der Walzenmühlen und sind zum Vorzerkleinern sowohl weicherer als auch härterer Materialien ge-

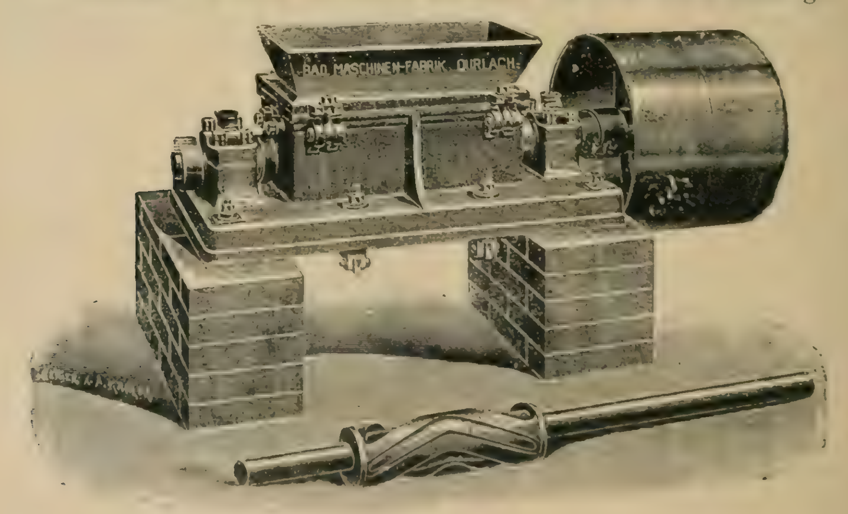


Fig. 33.

eignet. Der Bauweise nach bestehen die Schraubenmühlen aus einem starken Gehäuse, das innen mit leicht auswechselbaren Platten

aus Coquillenhartguß gepanzert ist. Mit dem Gehäuse ist ein aus Stahlbarren gebildeter Rost verbunden, welcher durch Hebel- und Stellschrauben beliebig gestellt werden kann. Über diesem Roste befindet sich eine mit schraubenförmigen Zähnen oder Rillen versehene Hartgußwalze, durch deren rasche Drehung die zu zerkleinernden Materialien gegen die Roststäbe gepreßt und hierbei zerdrückt werden. Die pulverisierten Stoffe fallen zwischen den Stäben hindurch und werden von einem untergestellten Gefäße aufgenommen. Die Welle der Schraubenmühle ist mit einer festen und einer losen Riemenscheibe versehen und kann direkt von der Transmissionswelle aus angetrieben werden. Der ganze Apparat nimmt verhältnismäßig wenig Raum ein und bedarf zum Antriebe nur geringer Kraft, während seine Leistungsfähigkeit für gewisse Farben eine sehr weitgehende genannt werden muß. Allerdings ist die erzielte Feinheit des Pulvers keine große, jedoch völlig ausreichend, um eine weitere Zerkleinerung auf anderen Maschinen bedeutend zu erleichtern.

Ein bemerkenswerter Vorzug der Schraubenmühlen besteht darin, daß das Mahlgut nicht vollständig trocken zu sein braucht, um es bis zu einem gewissen Grade in eine pulverförmige Masse überzuführen.

Wir können nunmehr zur Besprechung derjenigen Maschinen übergehen, welche bei der Überführung der Farben in die feinste Pulverform die besten Resultate aufweisen.

Maschinen zum Feinmahlen der Körperfarben.

1. Die Mahl- oder Steingänge (Fig. 34).

Es ist einleuchtend, daß eine vollkommene Feinheit der pulverförmigen Massen nur durch Maschinen erreicht werden kann, deren ausschließliche Wirkung in einer sich oft wiederholenden Zerreibung der einzelnen Körperteilchen besteht. Hierzu gehören in erster Linie die Mahlgänge, bei welchen das Mahlgut zwischen zwei runden Steinen, von denen einer umläuft, vermahlen wird. Während die vorher beschriebenen Apparate die Wirkung des Zerreibens der zu mahlenden Materialien nur teilweise oder in kaum ersichtlichem Maße ausführen, und die Zerkleinerung mehr durch Schlag oder Stoß erfolgt, gründet sich das System der Mahlgänge ganz ausschließlich auf den Vorgang des Zerreibens, und sie sind darum auch heute noch als die vollkommensten Maschinen zum Feinmahlen der verschiedensten Stoffe und darunter auch der meisten Körperfarben anzusehen.

Zu einem gewöhnlichen Mahlgange gehören zwei Steine, wovon der untere (Fig. 34) festliegende A, der Bodenstein, der obere, umlaufende B, der Läufer genannt wird. Der letztere ruht mittels der Haue C schwebend auf einer senkrechten Achse D, Mühleisen oder

Mühlspindel genannt, welche durch eine Öffnung des Bodensteins (Auge) führt und den Läufer in Drehung versetzt. Das Mühleisen ist durch eine Büchse F abgedichtet. Das Mahlgut fällt aus dem Rumpfzeug F durch eine kreisrunde Öffnung (Läuferauge) des Läufers auf den Bodenstein, von wo es zwischen die Mahlflächen gelangt und zerrieben wird. An die Peripherie der Steine geführt, tritt es schließlich als feines Pulver in das die Steine umhüllende Gehäuse

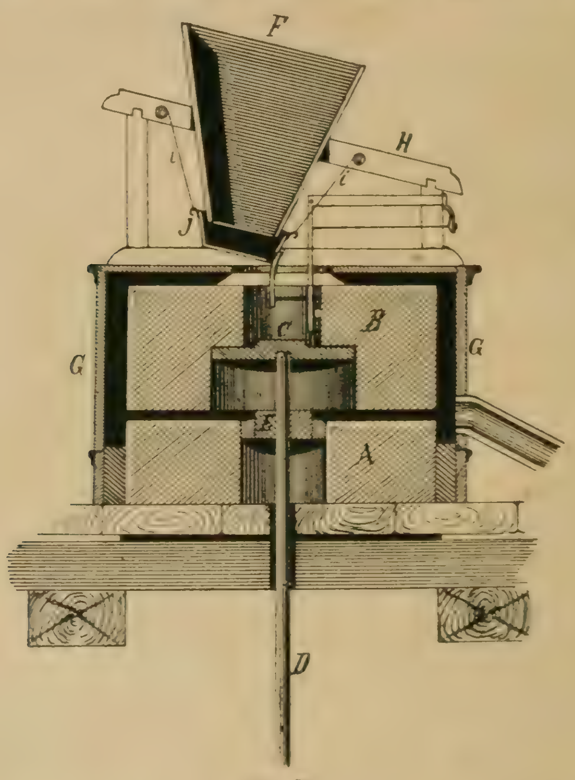


Fig. 34.

(Zarge) G und gelangt endlich durch einen angebrachten Ansatzstutzen in das bereitstehende Gefäß. Der Rumpf F sitzt in einem verstellbaren Rahmen H (Rumpfleiter). Unter dem Rumpfe hängt an vier schmalen Lederriemen i i der Schuh I, der den regelmäßigen Ausfluß des Mahlgutes dadurch herbeiführt, daß er in eine schüttelnde Bewegung gebracht wird, indem ein abwärtsgehender Stift an Vorsprünge streift, die im Läuferauge angebracht sind. Durch eine Höher- oder Tieferstellung des Schuhes lassen die Riemen i i die genaue Ausflußregulierung zu.

Die vorstehend beschriebene Bauart eines Mahlganges ältesten

(deutschen) Systemes, die wir hier nur deshalb ausführlicher behandelten, um den Anfänger mit den wichtigsten fachmännischen Bezeichnungen der einzelnen Teile eines Mahlganges bekannt zu machen, wurde von der neueren Mühlentechnik bei Herstellung vollkommenerer Apparate in einer Weise verwendet, daß diese in bezug auf Leistungsfähigkeit kaum noch etwas zu wünschen übrig lassen. Im besonderen erreichte man durch die Verwendung von Eisen als

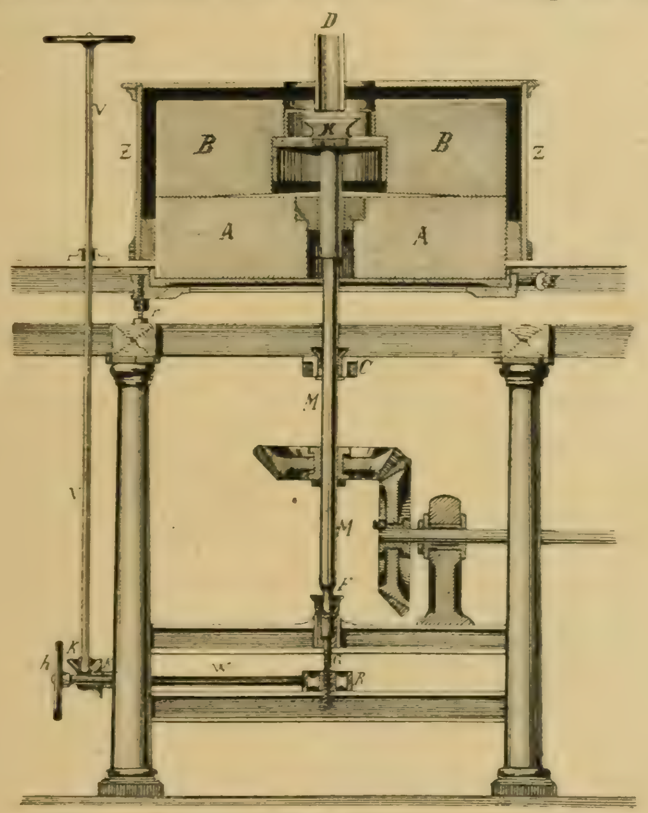


Fig. 35.

Baumaterial bei den neueren Mahlgängen eine genauere Einstellung, leichtere Zugänglichkeit und bequemere Bedienung.

Fig. 35 zeigt einen solchen Mahlgang neuester Bauart. Der Läufer B ruht vermittels der Haue H auf dem Mühleisen M, welches in der Steinbüchse des Bodensteines A, dem Halslager C und dem Fußlager F geführt wird, wodurch eine durchaus sichere und gleichmäßige Bewegung des Mühleisens selbst, und damit auch des Läufers B gewährleistet ist. Dadurch, daß das Fußlager F seine Stütze auf der Schraube G, deren Mutter durch das Zahnrad R ge-

bildet wird, findet, kann durch einfache Umdrehung des letzteren eine empfindliche Einstellung des Läufers erfolgen. Damit diese sowohl von der Zarge Z, als auch vom Fuße des Apparates bewirkt werden kann, trägt die Welle W an ihrem gegen das Mühleisen gekehrten Ende eine endlose Schnecke, deren Zähne in die Verzahnung des Rades R eingreifen und somit jede durch Umdrehung des Handrädchens h erzeugte Bewegung auf das Mühleisen selbst übertragen. Dieselbe Bewegung kann aber auch durch zwei konische Zahnrädchen K und K', von welchen das erstere auf der Welle W, das andere am Ende der vertikalen Achse V befestigt ist, bewirkt werden, indem durch Eingreifen der Zähne von K in die Verzahnung von K' die bei h ausgeübte Drehung auf die Welle W und damit wiederum auf das Mühleisen M und den Läufer B übertragen werden kann. Die Haue H trägt auf ihrer nach oben gerichteten Stirne eine tellerförmige Scheibe, die natürlich mit umläuft und das Mahlgut, welches vermittels eines Regulierschiebers aus dem Rumpf D darauf gelangt, infolge der Zentrifugalkraft gleichmäßig zwischen die Mahlflächen der Steine verteilt. Der Bodenstein ruht zum Zwecke der genauen horizontalen und zentrischen Einstellung einerseits auf drei senkrechten Schrauben r r, welche durch eine starke Eisenplatte geführt sind, während anderseits drei wagerechte Schrauben s s, die durch den nach oben stehenden Rand der tellerförmigen Eisenplatte gehen, eine genaue zentrische Einstellung ermöglichen.

Der Antrieb des Mahlganges erfolgt entweder durch eine horizontale Riemenscheibe, die auf das Mühleisen festgekeilt wird, direkt oder von einer horizontalen Welle aus vermittels konischer Zahnräder; letztere Anordnung ist die bessere.

Nachdem wir den Aufbau des Mahlganges einer näheren Betrachtung unterworfen haben, können wir uns mit den beiden Hauptbauausführungen dieser Zerkleinerungsmaschine befassen.

Die Mahlgänge mit horizontal liegenden Mahlsteinen werden heute ausgeführt:

1. als Unterläufermahlgänge, bei welchen der obere Stein im Deckel der Grube fest, aber verstellbar aufgehängt ist und der untere Stein umläuft (Fig. 36);

2. als Oberläufermahlgänge, bei welchen der obere Stein pendelnd mit den Mühleisen verbunden ist und umläuft, während der untere Stein verstellbar, aber fest in dem Unterteil der Grube gelagert ist. Eine andere (veraltete) Bauweise läßt den Bodenstein überhaupt unberührt und stellt durch Heben oder Senken den beweglichen Oberstein (Läufer) ein.

Die Unterläufer, eine Errungenschaft der neueren Mühlentechnik, haben vor den Oberläufern manche bedeutenden Vorteile voraus. In erster Linie ist der Umstand von Bedeutung, daß man bei dieser Bauweise des Mahlganges den Mahldruck entsprechend steigern kann. Ferner gelangt das durch die Aufschütter aufgegebene

Material direkt auf den Unterläufer, wird durch diesen fortbewegt und somit weit schneller zwischen den Mahlsteinen hindurchgeführt, als dies beim Oberläufer der Fall sein kann. Die Folge ist natürlich bei Erzielung derselben Mahlfeinheit eine größere quantitative Leistung in dem gleichen Zeitraume.

Die Mahlgänge, gleichgültig ob Unter- oder Oberläufer, werden heute fix und fertig von den Maschinenfabriken und zwar durchweg, mit Ausnahme der Mühlsteine selbst, in kräftiger Eisenkonstruktion geliefert. So werden die von der Badischen Maschinenfabrik in Durlach hergestellten Mahlgänge vermittels großer runder Untergestelle fest auf ein gemauertes Fundament verankert und vergossen, wodurch jede Erschütterung ausgeschlossen ist. Auf dem Hohlgußfußgestell ist die Bütte mit gedrehten Flanschen genau zentrisch befestigt, während wiederum in dem Boden dieser Bütte auf dieselbe Weise das Gehäuse des Halslagers genau zentrisch verschraubt ist. Das Halslager ist dreiteilig und die Metallschalen werden genau zentrisch an das Mühleisen angezogen, wodurch also eine Veränderung der Lage des Mühleisens vermieden wird. In derselben Weise wie das Halslagergehäuse ist auch das Spurlagergehäuse des Mühleisens in den Boden des Hohlgußfußgestelles eingesetzt, in welchem der lange Spurtopf mit Metallbüchse und Spurplatte vermittels Schneckenantrieb und Schrauben-

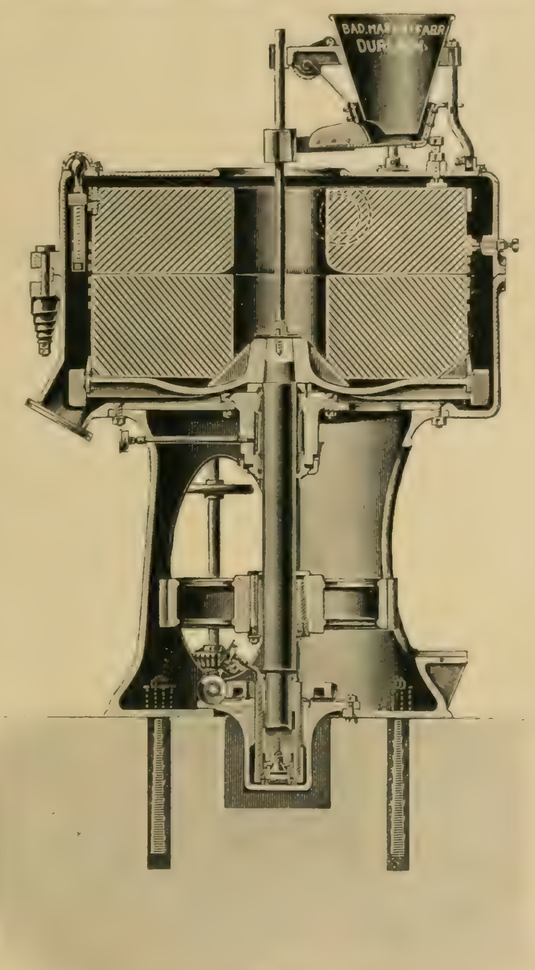


Fig. 36.

rad genau zentrisch und vertikal geführt wird. Bei der Nachstellung des Läufersteines gegen den festliegenden Oberstein ist somit jede Horizontalveränderung oder Klemmung des Mühleisens mit den Spurzapfen in den Lagern vollständig ausgeschlossen und damit die feinste Einstellung, ohne Berührung der Steine (d. h. Vermeidung des Feuerns) ermöglicht. Die Schmierung der Lager, an leicht zugänglichen Stellen angebracht, erfolgt mittels konsistenten Fettes, wodurch ein Eindringen von Staub und Unreinigkeiten vermieden wird. Die Befestigung des konischen oder des Stirnrades auf dem Mühleisen geschieht durch eine Klemmkupplung, die, wenn eine Verschiebung des Rades erforderlich ist, sehr leicht gelöst werden

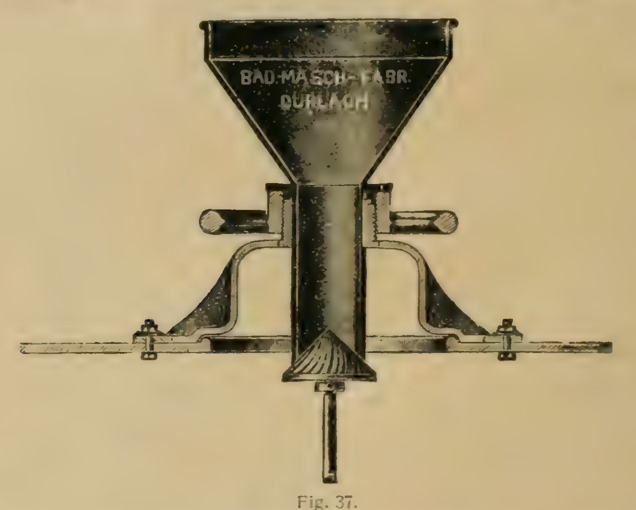


Fig. 37.

kann. Auf dem Kopfe des Mühleisens ist die Haue, auf welcher der Läufer ruht und mit Zement vergossen ist, sehr sorgfältig aufgepaßt und gleichzeitig mit der Bewegungswelle für den Rüttelaufschütter verschraubt. An dem Umfange der Haue sind Ausräumer befestigt, die das Mahlgut durch das Auslaufrohr der Bütte befördern.

Die Ränder der Bütte und Haube, in welcher der Oberstein verstellbar, aber fest, hängt, sind gedreht und durch Schrauben, mit Blattspiralfedern zwischen Flansch und Mutter, fest und staubsicher verbunden. Durch die Blattspiralfedern wird, weil Ober- wie Unterstein nicht nachgeben können, bei Vorkommen eines Fremdkörpers und Überhandnahme des Preßdruckes zwischen den Steinen die Haube gehoben, und so ein Bruch usw. vermieden. Die gleichmäßige Aufgabe erfolgt durch einen Zentrifugal- oder Rüttelaufschütter. Bei ersterem wird die Einstellung des Zulaufrohres vermittels Handrad bewirkt (Fig. 37).

Bei den Oberläufern ist im wesentlichen die Ausführung der

einzelnen Maschinenteile dieselbe, wie vorhergehend beschrieben, nur wird hier der Mahldruck durch die eigene Schwere des umlaufenden Obersteines hervorgerufen, im Gegensatz zu den Unterläufern, bei welchen er eingestellt werden kann.

In neuester Zeit wird auch eine Bauart des Mahlganges empfohlen, die eine senkrechte Stellung der Mühlsteine zueinander vorsieht. Die Vorzüge dieses Systemes sollen vorwiegend in Kraft- und Raumersparnis bestehen, jedoch ist der Apparat noch zu wenig in der Farbenfabrikation in Verwendung, um ein endgültiges Urteil über seine Leistungsfähigkeit in qualitativer und quantitativer Hinsicht abgeben zu können, so daß diese neue Ausführungsform hier nur eine Erwähnung finden kann.

2. **Exzelsiormühlen** (Fig. 38—40).

Seit etwa 30 Jahren hat sich unter diesem Namen eine bestimmte Gattung von Zerkleinerungsmaschinen eingebürgert, welche ihrer vielseitigen Verwendungsfähigkeit wegen allgemein verbreitet und

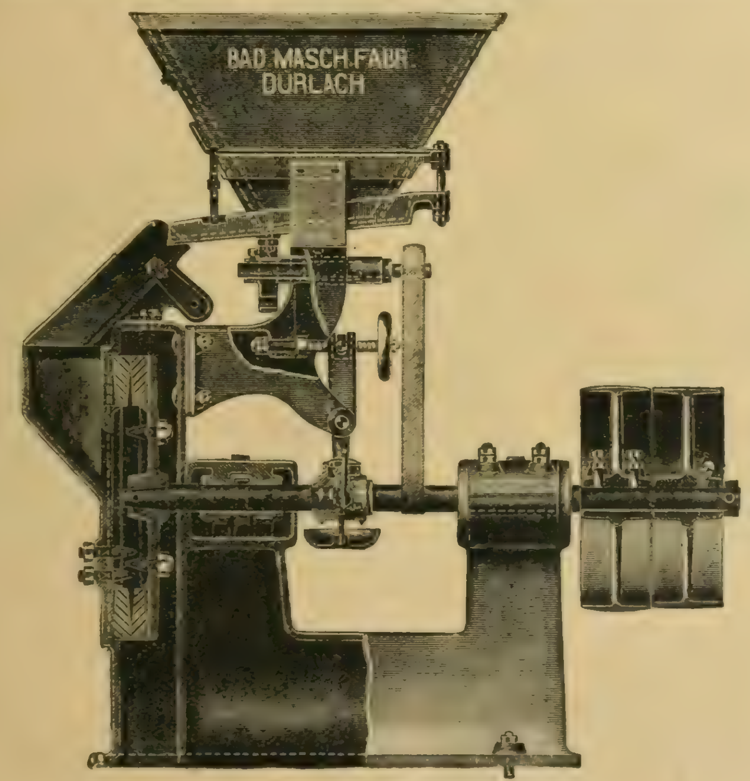


Fig. 38.

geschätzt ist. Trotz der Einfachheit des Grundsatzes — oder vielleicht auch gerade deshalb — nach welchem diese Mühlen gebaut sind und der verhältnismäßig geringen Mahlflächen, welche die Maschine bietet, ist ihre Leistungsfähigkeit für eine ganze Reihe von Farben qualitativ und quantitativ geradezu eine hervorragende. Hierzu

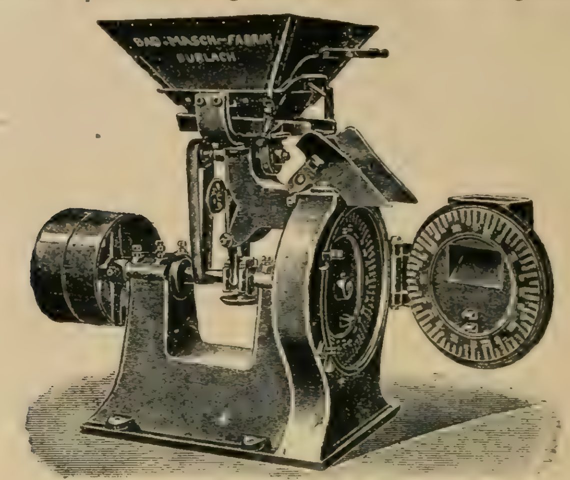


Fig. 39.

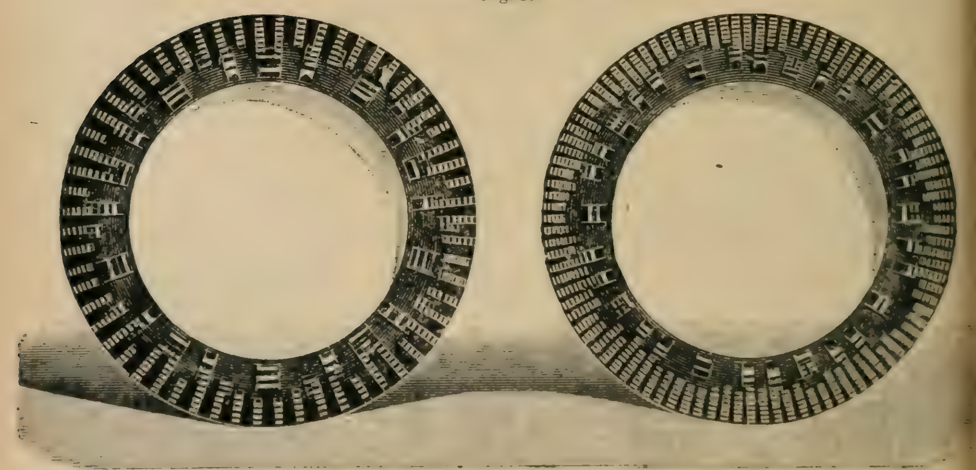


Fig. 40.

kommt noch der geringe Raum, welchen der Apparat beansprucht, hinreichende Gründe, die seine Beliebtheit erklären.

Die arbeitenden Teile der Exzelsiormühlen sind zwei mit einer eigenartigen Anordnung von Zähnen ausgestattete Ringe (oder Scheiben) und zwar ein feststehender und ein mit großer Geschwin-

digkeit umlaufender. Die konzentrischen Zahnreihen des einen Ringes laufen zwischen denen des anderen, während das Mahlgut von der Mitte aus mit Hilfe eines Rüttelaufschütters zugeführt wird. Die Mahlscheiben tragen gewöhnlich auf beiden Seiten solche Zähne, so daß sie nach Abnutzung der einen Seite einfach umgedreht werden können. Da die nach vorn laufenden Kanten der Zähne zuerst der Abnutzung unterliegen, kann man durch Umkehrung der Drehrichtung mittels Schränkung (Kreuzung) des Riemens die andere Seite der Zähne zum Schneiden bringen. Die festere oder losere Einstellung der Scheiben wird durch eine Stellschraube bewirkt. Fig. 38 zeigt die Maschine im Durchschnitt, Fig. 39 deren äußere Ansicht in geöffnetem Zustande, Fig. 40 die beiden Mahlringe.

Diese Mühlen werden für kleinere Mengen auch mit Handbetrieb angefertigt, wozu sie hier ganz besonders empfohlen werden mögen.

Sieb- und Sichtmaschinen.

Nachdem die Farben auf der einen oder anderen Zerkleinerungsmaschine in die Pulverform übergeführt worden sind, müssen sie zur Erzielung eines höchstmöglichen Feinheitsgrades, oder doch wenigstens zur Erreichung eines ganz gleichmäßigen Kornes, ohne einzelne gröbere Bestandteile, vielfach noch gesiebt oder „gesichtet" werden. Wir müssen indessen auch bei dieser Behandlung, je nach der Eigenart oder der Menge der zu siebenden Farben in der Wahl der zahlreichen uns heute zu Gebote stehenden Apparate ganz bestimmte Unterschiede machen, da ein und dieselbe Maschine auch hier nicht für alle Farben gleich günstige Resultate liefern kann. Das Sieben der Farben ist im Gegenteil eine höchst schwierige, mit vielen Widerwärtigkeiten verknüpfte Arbeit, die oft einen bedeutenden Aufwand an Zeit und Geduld erfordert, und es ist darum auch gar keine so leichte Sache, wirklich ersprießliche Winke oder Ratschläge zu erteilen.

1. **Zentrifugalsichtmaschine** (Fig. 41).

Diese tritt in den verschiedensten Bauweisen auf, die aber alle dasselbe Prinzip gemeinsam haben, das zu siebende Material durch einen möglichst langen, runden oder sechseckigen Zylinder, der mit irgend einem Gewebe aus Metall oder Seide bespannt ist, zu führen, wobei eine in rasche Bewegung gebrachte, auf einer langen Welle befestigte Vorrichtung das Siebgut fortwährend gegen das Gewebe schleudert und somit den Durchgang der feinsten Teilchen des Pulvers durch die Maschen des Gewebes bewirkt bzw. unterstützt, während die gröberen Bestandteile an dem offenen Ende den Zylinder verlassen. Die Idee, das Siebgut einen langen Weg zurücklegen zu lassen, um dadurch die Abscheidung der feinsten Teilchen auf möglichst gründliche Weise zu bewirken, ist sehr nahe-

liegend und kehrt auch tatsächlich in dem Aufbau vieler Sichtapparate, namentlich bei denen älteren Datums, immer wieder. Naturgemäß ist jedoch von der Aufstellung derartiger Sichtmaschinen eine Inanspruchnahme ausgedehnter Räume untrennbar, denn der Umfang solcher Apparate muß um so größer sein, je vollkommener die vorzunehmende Aussiebung gewünscht wird. Da derartige umfangreiche Maschinen stets etwas Unbequemes an sich haben, so war man in neuerer Zeit bei dem Bau der Sichtmaschinen bestrebt, die zu siebenden Materialien öfter über die Siebflächen zu führen, wobei dann den Siebzylindern eine kürzere Form gegeben werden konnte. Diese Aufgabe wurde mit Hilfe geschweifter Zentrifugalflügel, die sich innerhalb des Zylinders ungemein rasch um eine gemeinschaftliche Achse bewegen, leicht und befriedigend gelöst.

Bei dem Apparate, den Fig. 41 darstellt, wird das zu sichtende Mahlgut durch eine Schnecke in den kreisrunden Sichtzylinder be-



Fig. 41.

fördert, in dessen Innerem eigenartige Schleuderflügel laufen, wodurch das Pulver über die ganze Fläche des Sichtzylinders gleichmäßig verteilt und durch die schraubenförmige Biegung der Schleuderflügel in der Achsenrichtung vorwärts bewegt wird. Die Siebrahmen des Zylinders sind aus Holz und an der Innenseite mit Draht- oder Seidengewebe straff belegt. Diese Rahmen werden mittels Flügelschrauben auf dem Gerippe des Zylinders befestigt und sind infolgedessen rasch und bequem auszuwechseln. Die gesiebten Materialien fallen in den unteren konischen Teil des Apparates, von wo sie mit Hilfe einer Schnecke entfernt werden können. Während bei den meisten Zentrifugalsichtmaschinen der Sichtzylinder feststeht, begegnet man auch Bauweisen, bei welchen er in entgegengesetzter Richtung wie die Schleuderflügel sich dreht. Diese Bauart erfordert natürlich ein sehr vielseitiges System von Zahnrädern, Übersetzungen usw., wodurch der Preis des Apparates nicht unwesentlich verteuert wird, ohne aber besonders augenfällige Vorteile bezüglich seiner quantitativen Leistungsfähigkeit zu gewähren.

Eine besondere Bauart der Zentrifugalsichtmaschine ist auch in Fig. 53 abgebildet und daselbst näher beschrieben.

2. Trommel- oder Kugelmühlen (Fig. 42, 43a, 43b).

Die Zerkleinerung des Materials wird bei diesen Mühlen durch eine Anzahl geschmiedeter, sehr harter Stahlkugeln oder auch Steine von verschiedenem Durchmesser bewirkt, indem die Kugeln durch langsame Drehung der Trommel in rollender Bewegung erhalten

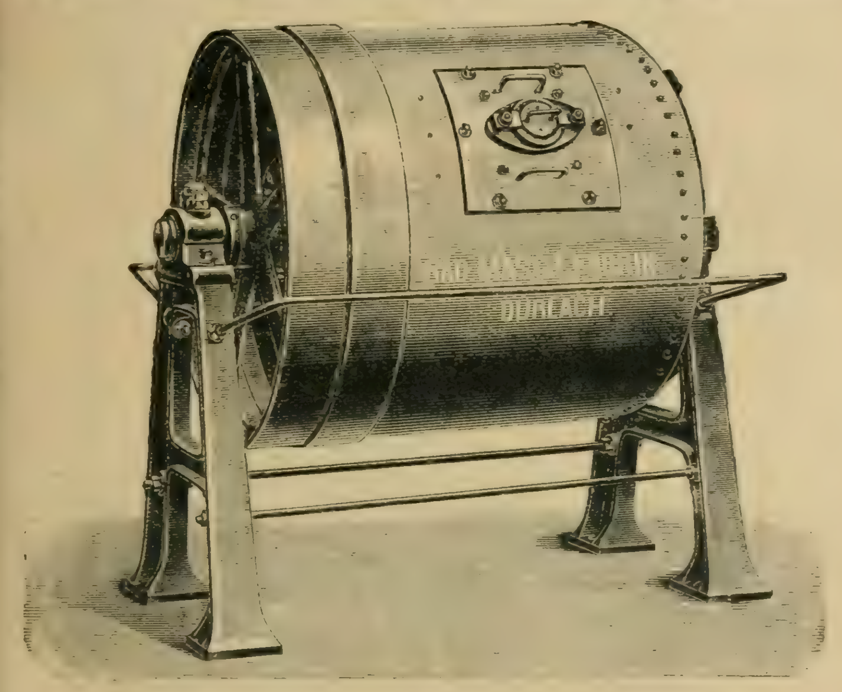


Fig. 42.

werden und das zwischen sie gelangende Mahlgut allmählich staubfein zermalmen. Wir unterscheiden, je nach der Beschaffenheit der Farben selbst, zwischen Kugelmühlen mit Siebvorrichtung und solchen einfachster Bauweise, bei welchen das Mahlgut in die Trommel eingefüllt, diese verschlossen und längere Zeit, deren Dauer sich nach der Beschaffenheit des Materials richtet, der Drehung ausgesetzt wird. Zur Entleerung der Mühle wird der große Verschlußdeckel entfernt und hierfür ein Rost eingesetzt, worauf man die Trommel von neuem laufen läßt. Wegen der bedeutenden Staubbildung bei dieser Art Entleerung muß die ganze Trommel selbstverständlich in ein Staubgehäuse mit Auslauftrichter und Schieberverschluß eingeschlossen

werden. Die in Fig. 43a und b abgebildete Kugelmühle kann nur dann in Anwendung kommen, wenn von der Erzielung eines durchaus gleichmäßigen Produktes abgesehen werden darf, andernfalls müßte

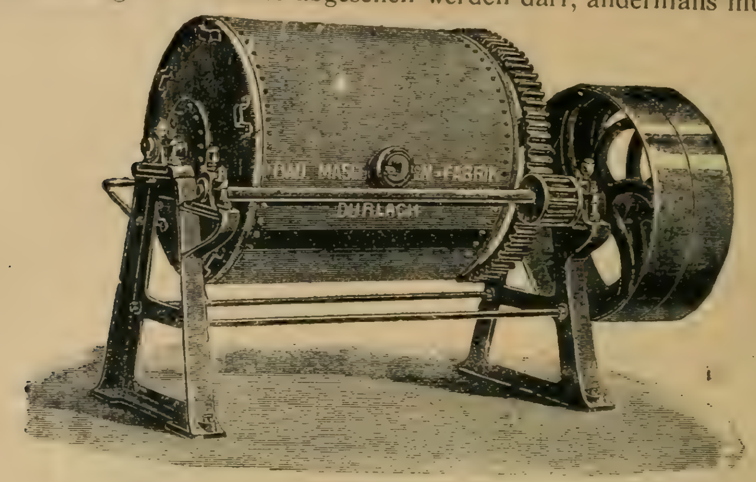


Fig. 43a.

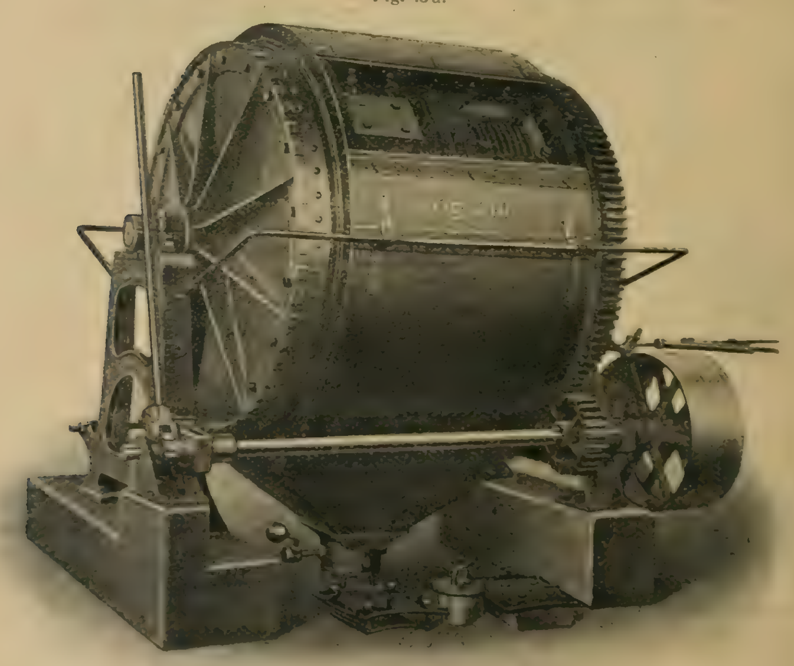


Fig. 43b.

das letztere nach dem Verlassen der Trommel noch gesichtet werden.

Weit wichtiger als diese Art Kugelmühlen sind in der Farbenfabrikation diejenigen mit ununterbrochener Absiebung und Austragung (Fig. 44 und 45).

Bei diesen Mühlen, die, wie schon bemerkt, auch das Vorzerkleinern der Materialien übernehmen, besteht die eigentliche Mahltrommel aus zwei starken Seitenschildern, von denen das eine, mit auswechselbarem Armkreuz versehen, gleichzeitig die Öffnung für die Mahlguteinführung nach Form eines Trichters in das Innere der Trommel besitzt. Beide Seitenschilder sind auf ihrer Innenseite gegen den Verschleiß durch bequem auswechselbare Hartgußplatten gepanzert. Die Mahlbahn selbst wird durch schwere, gewalzte Stahlmahlbalken, welche gewendet werden können, und Stahlgußrücktragbalken gebildet, zwischen denen sich verstellbare Schlitze befinden, durch welche das zerkleinerte Mahlgut das Innere der Trommel verläßt. Um diese Mahlbahn herum sind in einiger Entfernung abnehmbare Schutzsiebe, und wiederum in einiger Entfernung davon die leicht auswechselbaren Feinsiebrahmen angebracht. Das durch die Schlitze der Mahlbalken zerkleinerte Mahlgut gelangt zuerst auf die Schutzsiebe, und von diesen auf die Feinsiebe, worauf das der Maschenweite der Feinsiebe entsprechende Material die Mühle verläßt, während der Siebrückstand zur weiteren Zerkleinerung auf den Rücktragblechen bei geeigneter Stellung der Trommel wieder in das Innere zurückfällt. Die Zerkleinerung des Materials wird auch bei diesen Mühlen durch verschieden große Kugeln bewerkstelligt.

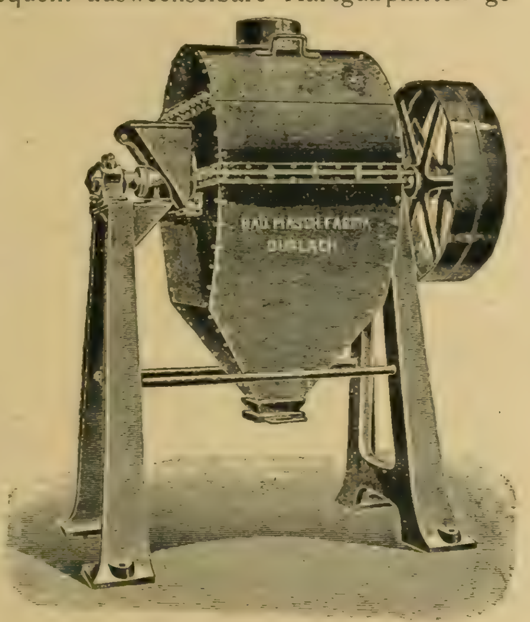


Fig. 44.

Die ganze Mahltrommel ist mit einem dichtschließenden Staubgehäuse umkleidet, das oben mit einem Ventilationsstutzen, an welchem ein Staubabzugsrohr angeschlossen werden kann, und unten mit einem Auslaufstutzen mit Schieber versehen ist, durch welchen das Mahlgut abgezogen wird.

Die Mühle muß stets die vorgeschriebene Umdrehungsrichtung und Umdrehungszahl haben und ist so gefüllt zu halten, daß die

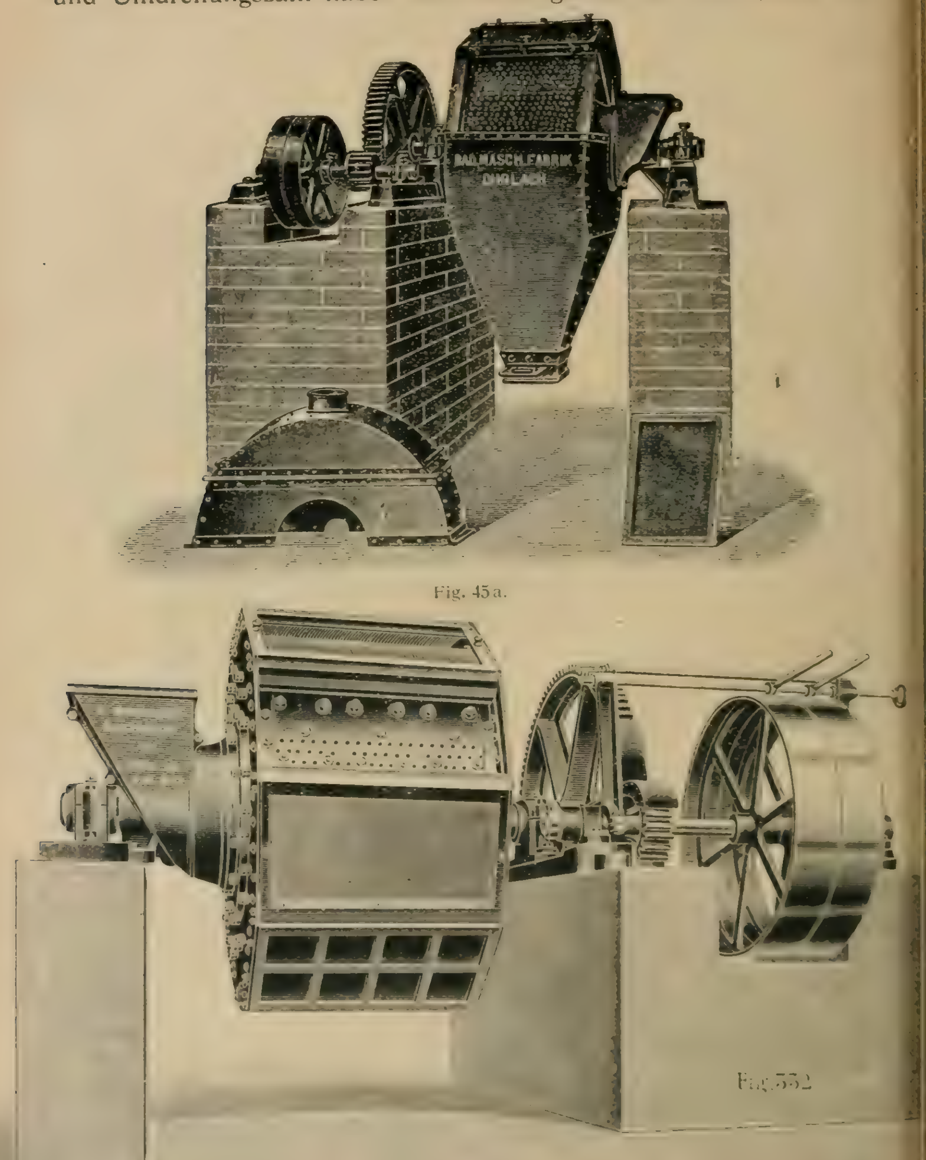


Fig. 45a.

Fig. 45b.

Kugeln nicht fortgesetzt direkt auf die Mahlbalken schlagen. Als Zeichen zum Einbringen frischen Mahlgutes macht sich der metallische Klang, den die Kugeln bei der Bewegung hervorbringen, bemerkbar.

Andere Kugelmühlen für ganz bestimmte Zwecke bei Verarbeitung sehr empfindlicher Farben oder Farbengemische werden auch mit Porzellaneinlagen als Ausfütterung der ganzen inneren

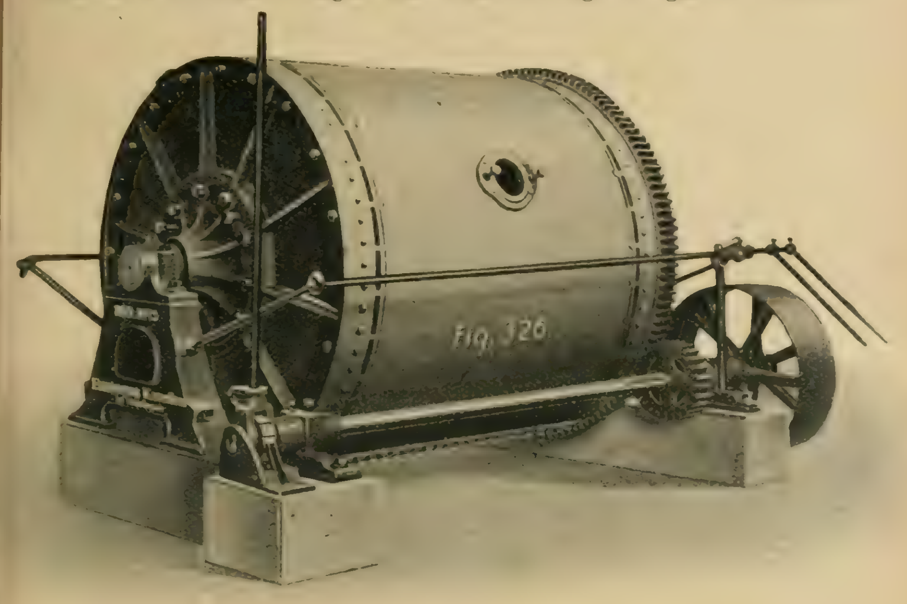


Fig. 45c.

Fläche der Mühle gebaut und finden namentlich beim Feinmahlen des Koksschwarzes (s. d.) Verwendung.

Hier seien auch die Naßkugelmühlen (Fig. 45c) erwähnt, die im großen und ganzen auf demselben Grundsatze beruhen, jedoch durchweg mit Porzellanplatten ausgelegt und mit einem wasserdichten Verschluß, der gleichzeitig als Ein- und Ausfuhröffnung dient, versehen sind. Die Zerkleinerung des Materials geschieht hier stets mittels Flintsteinkugeln unter Zusatz einer größeren oder geringeren Menge Wasser. Nur mit diesen Mühlen läßt sich technisch der größtmögliche Feinheitsgrad des Mahlgutes erreichen.[1]

[1] Einheitlichkeit und Vereinfachung in der Farbenfabrikation und deren technischen Einrichtungen. Farbe und Lack 1920. — Mittel und Wege zur Vereinfachung und Verbilligung der Fabrikation. Farben-Zeitung 1920/21.

Zweiter Abschnitt.

Die natürlichen anorganischen Körperfarben (Erdfarben).

Erster Teil.

a) Allgemeines über die Erdfarben: Vorkommen, Beurteilung und Prüfung der farbigen rohen Erden. Einrichtung einer Erdfarbenfabrik.

Der Begriff der natürlichen anorganischen Körperfarben wurde schon in der Einleitung dieses Buches (s. S. 7) eingehend erläutert. Danach fassen wir unter dieser Bezeichnung alle jene Körperfarben zusammen, welche durch die meist rein mechanische Bearbeitung in der Erde fertig gebildet vorkommender Mineralien, denen eine bestimmte charakteristische Färbung zukommt, gewonnen werden. Mit bezug auf dieses Vorkommen führen solche Farben in der Technik und im Handel den Namen „Erdfarben", eine Benennung, die, wie hier gleich ausgeführt werden möge, nicht ganz einwandfrei ist, denn strenge genommen müßte man darunter nur solche Mineralien verstehen, die infolge ihrer Bearbeitung zu einer in der Farbentechnik brauchbaren Form eine chemische Veränderung, wie sie z. B. durch die Kalzination oder das „Brennen" stattfindet, nicht erlitten haben, die also auch in fertiger Form das geblieben sind, was sie ursprünglich im rohen Zustande waren, nämlich farbige Erden. Hierzu wären demnach nur jene Materialien zu rechnen, welche sich mit Rücksicht auf ihre natürliche Beschaffenheit ohne besondere Schwierigkeiten durch den gewöhnlichen Schlämm- oder Mahlprozeß schon in eine so feinverteilte Form überführen lassen, daß sie ohne weiteres als Farben Verwendung finden können. Im Vergleich zu den durch Kalzination aufbereiteten natürlichen Mineralfarben ist deren Anzahl allerdings eine sehr große, so daß die allgemeine Bezeichnung „Erdfarben" nur aus diesem Grunde eine gewisse Berechtigung hat.

Bei den zu Mineralfarben geeigneten Rohprodukten können zweierlei Arten des natürlichen Vorkommens unterschieden werden,

nämlich solche, welche in amorphen, mehr oder weniger weichen erdigen und tonigen Massen, und solche, die in kristallinischer, steiniger (unter Umständen sehr harter) Form auftreten. Nach diesem natürlichen Zustande der Rohstoffe richtet sich naturgemäß auch die Art und Weise der nachfolgenden Aufbereitung und die dadurch bedingte Anwendung mehr oder weniger langwieriger Fabrikationsverfahren und kostspieliger Apparate und Maschinen. Es hängt somit die Wertbestimmung der gewonnenen Farbenerden nicht nur von der Menge des Vorkommens, sondern auch in nicht unwesentlichem Maße von der Form der Rohstoffe ab.

Im allgemeinen hat die Aufbereitung der natürlichen Rohstoffe nur ihre Überführung in ein möglichst feines Pulver zum Gegenstand, das dann alle Eigenschaften besitzen soll, welche die Verbraucher von einer guten Farbe verlangen. Als derartige Eigenschaften kommen bei den Erdfarben vor allem die Weichheit des Kornes, eine ausgiebige Deckkraft und schließlich ein gewisses Maß von Lebhaftigkeit in Betracht, während die übrigen Eigenschaften, wie Licht- und Luftbeständigkeit in den meisten Fällen außer Frage stehen.

Die Prüfung der für Zwecke der Farbenfabrikation bergmännisch gewonnenen Rohstoffe wird sich demnach nur auf die Feststellung der erstgenannten drei Punkte zu erstrecken haben und ergibt dann den zur Aufbereitung einzuschlagenden Weg. Zweckmäßig verfährt man bei der Beurteilung der Rohstoffe auf ihre Brauchbarkeit und Wirtschaftlichkeit folgendermaßen. Wichtig ist in erster Linie die Erlangung eines passenden Durchschnittsmusters, das allein mit einiger Sicherheit den Rückschluß auf die Reinheit und Ausgiebigkeit des vorliegenden Rohmaterials zuläßt. Denn da stets größere Massen von sehr verschiedener Reinheit zur Verarbeitung kommen, könnte es zu verhängnisvollen Irrtümern führen, wenn man zufälligerweise von einem sehr reinen Anteil des Rohstoffes die Wertbestimmung vornehmen würde. Man entnimmt daher größere Proben an den verschiedensten Stellen des Fundortes oder des bereits aufgeschichteten Haufens, legt sie an einer reinen Stelle zusammen und mischt sie durch Umschaufeln oder auf andere Art gut durcheinander, wobei eine oberflächliche Zerkleinerung der Stücke und Brocken, falls es die Beschaffenheit des Materials zuläßt, sehr geboten ist. Das so erhaltene Gemisch breitet man in gleichmäßiger Schicht zu einer Fläche aus, die man in vier bis sechs gleich große Teile teilt. Jedem dieser Teile entnimmt man kleinere Proben, die man wieder zusammenmischt und mit der Mischung in derselben Weise noch ein oder mehrere Male verfährt, wie eben beschrieben. Die so erhaltene Probe kann als ziemlich sicheres Durchschnittsmuster angesehen werden.

Ist das Rohprodukt von kristallinischer Beschaffenheit, so ist die Entnahme möglichst umfangreicher und zahlreicher Stücke zu empfehlen, die man am besten auf einem Kollergange zerquetscht. Das

hierbei stattfindende Vermischen des zerkleinerten Materials geht gewöhnlich so weit, daß man davon ohne weiteres ein Durchschnittsmuster herausnehmen kann. Im Falle es sich um die Untersuchung solcher kristallinischer Mineralien handelt, welche zur Herstellung weißer Mineralfarben dienen sollen, wie Schwerspat, Gips usw., sind die Kristalle vor dem Zerkleinern durch sorgfältiges Abwaschen von den erdigen Bestandteilen zu befreien und danach zu trocknen.

Mit der Durchschnittsprobe wird zuerst eine Feuchtigkeitsbestimmung vorgenommen. Man wägt eine größere Menge des Rohmaterials, etwa 100—200 g, ab und läßt in der Trockenkammer oder in der freien Luft vollständig austrocknen. Die Gewichtsdifferenz ergibt den Feuchtigkeitsgehalt. Da diese Rohware, abgesehen von der stets vorhandenen Grubenfeuchtigkeit, zumeist im Freien ohne Bedachung gelagert und der atmosphärischen Feuchtigkeit (Regen, Schnee, Tau usw.) ausgesetzt wird, so ist die Ermittlung des Wassergehaltes für die Preisbestimmung besonders der erdigen und tonigen Rohmaterialien von größter Wichtigkeit und sollte aus diesem Grunde niemals unterlassen werden, auch dann nicht, wenn man ein und dieselbe Ware nach einem gewissen Zeitraume wieder selbst aus der gleichen Grube bezieht.

Die nächste Untersuchung des feuchten oder trockenen Durchschnittsmusters bezieht sich auf die Ermittlung seines Gehaltes an brauchbarer Farbe. Man unterwirft zu diesem Zwecke das Rohmaterial, besonders wenn es von erdiger oder toniger Beschaffenheit ist, fast ausschließlich einer sachgemäßen Schlämmbehandlung und nur dann, wenn das Material von sehr großer Härte ist, oder nur sehr geringe Beimischungen von Sand, kleinen Steinen usw. zeigt, begnügt man sich mit dem einfachen Sieben der vorher gewogenen und in einer Reibschale zerriebenen lufttrockenen Ware durch ein feines Seiden- oder Drahtgewebe.

Das Abschlämmen der als Farbmittel verwendbaren feineren Bestandteile von den Verunreinigungen der rohen Erde geschieht im kleinen wie folgt. Man bedient sich, je nach der Art des Rohmaterials, drei bis vier gleich großer Bechergläser, die man numeriert. Die Glasgefäße sind deshalb vorzuziehen, weil sich darin das Verhalten der aufgeschlämmten Anteile, ihre raschere oder langsamere Verteilung im Wasser, das Absetzen usw. besser beobachten läßt, als dies bei undurchsichtigen Gefäßen der Fall ist. Das Becherglas wird bis zu drei Viertel mit Wasser gefüllt und eine abgewogene Menge des fraglichen Rohmaterials darin unter Umrühren mit einem Holzstäbchen verteilt. Bei erdigen und bituminösen Materialien geht diese Verteilung in der Regel sehr rasch von statten, bei tonartigen dagegen meist langsamer, weil bei diesen erst hinreichendes Aufweichen erfolgen muß. Nach einiger Zeit der Ruhe schüttet man die im Wasser suspendiert gebliebenen Anteile in das Becherglas II und übergießt den zu Boden gegangenen gröberen Rest, der neben weiteren Mengen

brauchbarer Farbe noch sämtliche Verunreinigungen enthält, im Glase I von neuem und unter längerem Umrühren mit der gleichen Menge Wasser, wie die abgegossene. Die im Glase II befindliche Flüssigkeit bleibt ruhig stehen. Damit sich die an die Verunreinigungen mechanisch fester gebundenen Anteile möglichst vollkommen loslösen, ist das Umrühren im Glase I nunmehr bedeutend länger fortzusetzen, als das erste Mal; schließlich überläßt man auch diese Flüssigkeit der Ruhe. Hat sich währenddessen im Becherglase II ein merklicher Satz gebildet, so wird die darüberstehende Flüssigkeit in Glas III gegossen, diejenige von I zu dem in II verbliebenen Rest, während zu dem Rückstande in I neuerdings ein Aufguß frischen Wassers erfolgt. Es wiederholt sich nun dasselbe Spiel: Der Inhalt des Glases I wird wiederum und diesmal noch länger durchgerührt, und Glas I und II der Ruhe überlassen. Nach Verlauf eines gewissen Zeitraumes, dessen Dauer von der Eigenart des betreffenden Materials abhängt, wird der Inhalt des Glases III in Glas IV, derjenige von Glas II in Glas III und jener von Glas I in Glas II umgefüllt, wobei man beim Dekantieren darauf achtet, daß keine Anteile der in den Gefäßen zu Boden gegangenen Rückstände mit überfließen. Diese Behandlung wird unter Einhaltung immer größerer Zeitabstände so lange fortgesetzt, bis der Rückstand im ersten Becherglase keine färbenden Bestandteile mehr an das Wasser abgibt, dieses vielmehr vollkommen klar bleibt. Ist dieser Zustand eingetreten, so stellt man, ohne den Rückstand zu entfernen, Becherglas I beiseite und verfährt nun mit dem Inhalte des zweiten Becherglases genau so wie mit der Gesamtmenge des Rohmaterials im ersten Gefäße.

Da sich jedoch im zweiten Glase das Material schon in bedeutend feiner verteiltem Zustande befindet, so schreitet der Schlämmprozeß viel langsamer vor, um so mehr als zur Vermeidung größerer Wassermengen der Inhalt des vierten Glases, der die gewonnene reinste Farbe darstellt, stets sich vollkommen klar abgesetzt haben muß, bevor das überstehende Wasser entfernt werden kann. Gibt auch der Rückstand im Glase II keine feineren Anteile mehr an das Wasser ab, so kann die Behandlung als beendet angesehen werden. Man vereinigt dann den Rest aus II mit demjenigen aus I, filtriert, trocknet und wägt. Das gefundene Gewicht gibt die Menge der in der ursprünglichen Probe enthaltenen Verunreinigungen an.

Die Bechergläser III und IV enthalten die im Wasser verteilte reine Farbe, und zwar letzteres in feinerem Zustande als ersteres; so ist also die Möglichkeit gegeben, während des Schlämmverfahrens eine Teilung des Produktes in Sorten von verschiedenen Feinheitsgraden vorzunehmen. Diese Verschiedenheit würde um so reichhaltiger sein, je mehr Gefäße man beim Schlämmen in Anwendung bringt. Jedoch ist hierbei zu berücksichtigen, daß mit der Anzahl der Gefäße naturgemäß auch der Zeitaufwand steigen muß, und

dadurch eine bedeutende Verteuerung eintritt. Aus diesem Grunde wird man auch beim Schlämmen der Erdfarben im großen kaum über vier Gefäße hinausgehen.

Wenn sich die Farbe in den Bechergläsern III und IV genügend abgesetzt hat, wird das klare Wasser abgegossen, die Rückstände jeder für sich auf ein besonderes Filter gebracht, und die erhaltene breiartige Masse in der Trockenkammer getrocknet. Je nach ihrer Eigenart bildet die getrocknete Farbe feste kompakte Stücke, oder losere, mit dem Finger leicht zerdrückbare Massen, die, nachdem man sie gewogen hat, in einer Reibschale zerrieben und schließlich durch ein feines Sieb geschlagen werden. Die Menge des erhaltenen Pulvers stellt man ebenfalls durch Wägung fest und hat nun alle zu einer genaueren Kalkulation notwendigen Daten beisammen, nämlich

a) den Feuchtigkeitsgehalt der Rohware,

b) die unbrauchbaren Beimischungen wie: erdige Anteile, Sand, Steinchen, Humusteile usw.,

c) die Menge der Farbe nach dem Schlämmen und Austrocknen und

d) das Gewicht der Farbe nach dem Zerkleinern und Sieben.

Aus c) und d) läßt sich der ungefähre Verlust an Farbe, der durch Mahlen und Sichten im großen und ganzen entstehen würde, berechnen.

Ist das Rohmaterial, so wie es aus der Grube kommt, von solcher Reinheit oder von so harter, steinartiger Beschaffenheit, daß das immerhin langwierige Schlämmverfahren umgangen oder auch überhaupt nicht ausgeführt werden kann, so nimmt man die Zerkleinerung des Materials auf trockenem Wege vor, wobei man den nach dem Sieben verbleibenden Rückstand so oft in der Reibschale zerkleinert und neuerdings siebt, als dies eben noch angängig ist. Den nicht weiter zerreibbaren Rest wägt man und stellt nach den erhaltenen Gewichtszahlen die Kalkulation auf.

Bei der Prüfung vieler gefärbter Erden und besonders auch kristallinischer Gesteinsarten ist die Beobachtung ihrer Veränderlichkeit in der Glühhitze, und zwar sowohl bezüglich ihrer Färbung, als auch ihrer Struktur von großer Wichtigkeit. Die meisten gelben und braunen Erden oder Mineralien ändern bei höheren Temperaturen ihren Ton ins Rötliche oder Reinrote, während schon von Natur aus rotgefärbte nach dem Erhitzen ein viel feurigeres Aussehen zeigen, und andere, graugefärbte in ein tieferes Schwarz übergehen. Die kristallinischen oder steinartigen Mineralien erleiden durch die Hitze zugleich eine auffallende Veränderung ihrer Struktur insofern, als sie nach dem Erkalten entweder von selbst in ein mittelfeines Pulver zerfallen, oder doch solche Massen bilden, die sich nachträglich dann sehr leicht pulverisieren lassen. Mit dieser Veränderung der Struktur wird in den meisten Fällen auch die Deckkraft eine viel ausgiebigere, besonders auch dann, wenn die glühenden Stücke

plötzlich in kaltes Wasser geworfen werden. Durch diese urplötzliche Abkühlung — in der Praxis „Abschrecken“ genannt — zerspringen auch die härtesten kristallinischen Mineralien, weshalb dieses Verfahren mitunter auch zum Zerkleinern besonders harter Gesteinsarten, wie Quarz, Schwerspat usw. angewendet wird.

Im kleinen nimmt man das Erhitzen der erdigen Rohmaterialien entweder in Tontiegeln oder auch auf einem Stücke starken Eisenblechs vor. Man beobachtet dabei die Veränderung der Färbung und nimmt, wenn eine solche nicht mehr stattfindet, vom Feuer, schüttet die Masse in kaltes Wasser oder läßt allmählich an der Luft erkalten. Gewöhnlich führt man beide Verfahren nebeneinander aus und vergleicht die Ergebnisse sowohl bezüglich des Farbentones, als auch hauptsächlich hinsichtlich der Deckfähigkeit.

Was nun die Einrichtung einer Erdfarbenfabrik betrifft, so ergibt sich schon aus den beschriebenen Probeversuchen als erste Notwendigkeit die Anlage eines Mahl- und Sichtraumes und, getrennt davon, das Vorhandensein eines Raumes, in welchem das Schlämmen vorgenommen wird, wozu dann noch die Errichtung wenigstens eines Kalzinierofens und die Anlage von künstlich oder anders geheizten Trockenräumen tritt. Im allgemeinen gilt für die einzelnen Abteilungen der Erdfarbenfabrik dasselbe, was schon Seite 16 und folgende über die Einrichtung zur Fabrikation der künstlichen Mineralfarben gesagt wurde, so daß hier nur kurze Angaben, soweit sie sich ausschließlich auf den vorliegenden Betrieb beziehen, folgen. —

Der Mahlraum, in welchem nicht nur die Kollergänge und Kugelmühlen, sondern auch schwere Balancemühlen unterzubringen sind, soll möglichst groß und hoch bemessen und gut gelüftet sein. Die bedeutende Staubbildung, obgleich weniger gesundheitsschädlich als bei den künstlichen Mineralfarben, kann mitunter für den Betrieb recht störend werden, weshalb Entstaubungsanlagen sehr zu empfehlen sind. Aus demselben Grunde sollte der Mahlraum nach Möglichkeit hell gehalten werden und nicht nur seitliches, sondern auch Oberlicht besitzen. Zweckmäßig ist eine Trennung der einzelnen Farbengruppen, unbedingt erforderlich ein von den übrigen, auch den sehr hellgefärbten, getrenntes Zerkleinern der weißen Erdfarben. —

Der Packraum muß in allernächster Nähe des Mahlraumes liegen, um mit der Beförderung des Mahlgutes nicht unnötig Zeit zu verlieren. In vielen Fabriken geschieht das Verpacken der fertigen Farben gleich im Mahlraume selbst, ein Grund mehr, diesen so umfangreich wie möglich zu wählen. —

Wird das Schlämmen der Erdfarben, wie dies ja wohl meistens der Fall ist, in geschlossenen Räumen vorgenommen, so sollten auch diese möglichst groß und vor allem hell sein. Man wählt auch hier am besten Oberlicht. Seinem Zwecke entsprechend, muß der Schlämmraum eine ausreichende Wasserzuleitung besitzen und festen

dichten Bodenbelag haben, so daß das überfließende Wasser durch einen oder mehrere Sammelkanäle bequem abgeführt werden kann. Die übrige Einrichtung dieses Raumes wird in dem folgenden Kapitel, das den Schlämmvorgang selbst eingehender behandelt, erörtert werden. —

Die Kalzinieröfen sind wegen der Art ihres Betriebes und ihrer zumeist sehr großen Abmessungen in besonderen Abteilungen, und zwar getrennt voneinander, zu errichten, so daß sie von allen Seiten zugänglich sind. Spricht schon dieser Umstand allein für eine möglichst geräumige Anlage, so erscheint eine solche um so notwendiger, wenn die bedeutenden zur Verarbeitung kommenden Mengen in Betracht gezogen werden. Die Rohprodukte müssen vor dem Brennen, um die Beschickungen zur Ersparung von Heizmaterial rasch wechseln zu können, nicht nur bis zu einer gewissen Menge in der Nähe des Ofens aufgeschüttet sein, sondern auch die geglühten Massen bedürfen zum Erkalten oder Abschrecken ziemlich geräumiger Vorrichtungen, die sich aus manchen Gründen im Kalzinierraum selbst befinden sollten. Von der Bauweise der Öfen und den übrigen Einrichtungen des Kalzinierraumes wird bei der Kalzination der Erdfarben ausführlicher die Rede sein. —

Die Trockenanlagen kommen nur für diejenigen Produkte in Betracht, die entweder aus der Schlämmbehandlung stammen oder aber schon im rohen Zustande, ohne vorheriges Schlämmen, zur Vermahlung gelangen können. Schon der Umstand, daß die meisten Erdfarben, ohne sich zu verändern, eine ziemlich hohe Temperatur vertragen. läßt die Anwendung anderer Trockeneinrichtungen, wie sie bei den künstlichen Mineralfarben beschrieben wurden, als zulässig erscheinen, außerdem weist aber auch die Verarbeitung größerer Massen, sowie deren niedriger Handelswert auf einfachere und zugleich geräumigere Trockenvorrichtungen hin. Das Trocknen der Erdfarben und ihrer Rohprodukte wird somit am vorteilhaftesten in freier Luft vorgenommen, wobei nur für den genügenden Schutz gegen die atmosphärische Feuchtigkeit, Regen usw. zu sorgen ist. Bei der Errichtung einer Erdfarbenfabrik hat man demnach zum Trocknen solche Orte zu wählen, die möglichst lange am Tage der Sonne ausgesetzt sind. In größeren Betrieben wird jedoch die durch das langsame Austrocknen bedingte große Ausdehnung solcher Anlagen, wenn man sich ihrer ausschließlich bedienen wollte, für die Fabrikation unbequem, und man richtet deshalb auch heizbare Trockenräume ein. Diese in dem Kapitel über das Trocknen der Farben näher beschriebenen Anlagen müssen in nächster Nähe des Mahlraumes liegen oder sollten, wenn dies nicht angängig ist, wenigstens mit diesem durch Schienenwege, auf welchen kleine Rollwagen die trockene Ware befördern, verbunden sein. Die gleiche Einrichtung empfiehlt sich auch für die Beförderung der im Freien getrockneten rohen und geschlämmten Produkte

b) Die wichtigsten bei der Bearbeitung der Erdfarben nötigen Verrichtungen.

1. Das Schlämmverfahren und die hierzu nötigen Apparate.

Das Schlämmverfahren, dessen Grundlage und Zweck schon auf S. 104 durch den dort beschriebenen Vorversuch erklärt wurde, läßt sich im großen und ganzen nur unter Anwendung mechanischer Kraft erfolgreich durchführen, und je zahlreicher die dabei zur Verwendung kommenden Apparate und Hilfsmittel sind und je mehr zweckentsprechend ihre Anordnung und Ausnutzung geschieht, um so weniger zeitraubend und daher um so rentabler gestaltet sich der Vorgang selbst.

An Stelle der im Vorversuche benützten Bechergläser treten beim Schlämmen im großen entsprechend bemessene hölzerne Bottiche oder eiserne Behälter, und das anfängliche Durcharbeiten oder Aufweichen der Rohprodukte wird, je nach Art ihrer Beschaffenheit, entweder in großen Naßmühlen, wie sie in Fig. 8 abgebildet sind, vorgenommen, oder in Apparaten mit senkrecht oder wagerecht angeordneten, sehr schnell laufenden Rührwerken. Die zuletzt erwähnten Maschinen befinden sich gegenüber den Bottichen oder Behältern in einer erhöhten Stellung, während die letzteren terrassenförmig gewöhnlich in einer Reihe so angeordnet sind, daß der Inhalt eines höher stehenden Gefäßes durch eine, an seinem oberen Rande angebrachte Öffnung in das zunächst tieferstehende abfließen kann.

Obwohl in den größeren Erdfarbenwerken die terrassenförmige Anordnung der Schlämmbehälter gegenwärtig kaum noch zu finden ist, mag die Arbeit mit ihr doch in nachstehendem schon aus dem Grunde eingehender beschrieben werden, weil einerseits zahlreiche kleinere Schlämmbetriebe nicht in der Lage sind, sich der immerhin kostspieligen modernen Anlagen zu bedienen, anderseits aber auch gewisse Erdfarbensorten in so geringer Menge zur Verarbeitung kommen, daß das Schlämmen in ausgedehnteren Anlagen wesentlich verteuert werden würde.

Die Arbeit beginnt damit, daß in die Naßmühle oder das Rührwerk eine bestimmte Menge Wasser eingelassen, der Läufer in Bewegung gesetzt und nach und nach eine abgewogene Menge des zu schlämmenden Rohmaterials eingetragen wird, wonach man die Mühle so lange laufen läßt, bis eine gründliche Zerteilung und Aufweichung stattgefunden hat. Nunmehr läßt man, ohne die Bewegung der Mühle zu unterbrechen, einen ununterbrochenen dünnen Wasserstrahl einlaufen. Dadurch vermehrt sich der Inhalt bald so weit, daß er in derselben Stärke wie der Wasserzulauf erfolgt, in den dicht daneben, etwas tieferstehenden Bottich I, der durch eine kurze Rinne mit der Mühle verbunden ist, abfließt. Bei diesem Vorgange spielt die Hindernisschütze D (s. Fig. 8) eine wesentliche Rolle insofern,

als sie die abgelösten feineren Anteile des Schlämmgutes nicht nur am Absetzen hindert, sondern auch dafür sorgt, daß sie stoßweise, aber ununterbrochen durch die Rinne in den Bottich I befördert werden, während die gröberen Bestandteile, die noch nicht vollkommen abgelöst sind, sowie die Verunreinigungen, Sand, kleine Steinchen usw. infolge ihrer eigenen Schwere durch das Breitteil der Schütze immer wieder zwischen die Steine gelangen und so weiter zerkleinert werden. Die viereckige, oben offene Rinne ist in einen gleichgeformten Ausschnitt der Mühlenbekleidung C (Zarge) so befestigt, daß der obere Rand ihrer Seitenteile sich mit der oberen Kante der Zarge in einer Linie befindet, während sie am anderen Ende in schwach geneigter Richtung auf dem Rande des Bottichs I direkt, etwa 10 cm gegen das Innere vorstehend, aufliegt. In derselben Weise sind die übrigen Bottiche, von denen man gewöhnlich drei bis vier in Gebrauch nimmt, untereinander verbunden. Bevor das Schlämmgut in den Bottich I gelangt, läßt man es noch durch ein feinmaschiges Sieb gehen, um die auf der Oberfläche des Wassers schwimmenden Holz- und Strohteilchen, die besonders bei den erdigen Rohmaterialien immer vorhanden sind, zurückzuhalten. Dieses Sieb ist unmittelbar unter dem Ausflusse der Rinne zwischen Mühle und Bottich I hängend angebracht und kann durch eine Schüttelvorrichtung in steter Bewegung gehalten werden. Damit der Zulauf des Schlämmgutes durch die sich allmählich ansammelnden Humusteilchen nicht gehemmt werde, ist das Sieb von Zeit zu Zeit zu reinigen. Die beschriebene Anordnung der Verbindungsrinnen zeigt, um wieviel tiefer Bottich I gegen die Naßmühle, Bottich II gegenüber Bottich I usf. stehen müssen, um einen gleichmäßigen Abfluß des Schlämmgutes von einem Behälter in den anderen zu ermöglichen, und zwar brauchen danach die stufenweisen Abstände von Bottich zu Bottich keinesfalls mehr als die doppelte Höhe der Rinne zu betragen, woraus hervorgeht, daß man eine gut wirkende Schlämmvorrichtung auch ohne Inanspruchnahme übermäßig hoher Räume herstellen kann.

Wenn man bemerkt, daß durch die Rinne zu Bottich I klares oder beinahe klares Wasser fließt, so stellt man den Wasserzufluß ab, öffnet den auf der anderen Seite in der Mühlenzarge befindlichen Zapfen und läßt bei fortgesetzter Bewegung des Läufers die in der Mühle befindlichen Verunreinigungen ausfließen, wobei gewöhnlich die Mühle bis zum anfänglichen Wasserstand entleert wird. Hierauf wird der Zapfen wieder eingeschlagen und in derselben Weise eine neue Beschickung gemacht usf., bis sämtliche Bottiche gefüllt sind.

Da sich der Inhalt der Bottiche im Zustande fast völliger Ruhe befindet, so wird sich, wenn Bottich I vollgelaufen ist, bei weiterem Zuflusse ein Teil des Schlämmgutes, und zwar die gröberen Anteile, zu Boden setzen, während ein anderer Teil in den Bottich II übergeht, so daß der Inhalt des Bottichs II eine Farbe von größerer Feinheit,

als sie Bottich I enthält, vorstellt. In ähnlichem, allerdings weniger auffallendem Maße besteht ein Unterschied zwischen den Feinheitsgraden des Inhaltes der übrigen Bottiche, so daß der letzte das Schlämmgut in seiner feinsten Verteilung enthält. Die Zeitdauer des Schlämmens ist, außer von der Menge des Materials und der Anzahl der Bottiche, auch von der Eigenart des betreffenden Rohproduktes abhängig, wobei mitunter auch die Form der Behälter eine Rolle spielt. Bei erdigen Rohmaterialien von geringer spezifischer Schwere wird z. B. infolge des langsamen Absetzens der Schlämmsel der Verlauf sehr verzögert, wenn man nicht durch eine größere Anzahl der Behälter den Fortgang unterstützt. Besonders auffallend tritt diese Verzögerung beim Schlämmen mancher Ocker- und Umbraunarten zu Tage, denen außer ihrer geringen spezifischen Schwere auch noch eine tonige Beschaffenheit eigen ist. Umgekehrt findet bei spezifisch schweren Roherden durch das rasche Absetzen des Schlämmgutes oft eine zu beschleunigte Abwicklung des Vorgangs statt, so daß nicht selten der Inhalt des Bottichs I einer nochmaligen Bearbeitung auf der Naßmühle zu unterziehen ist.

Beim Schlämmen spezifisch sehr schwerer Materialien, wie z. B. der Eisenmennige aus den Kiesabbränden (s. Schwefelsäure) bedient man sich zuweilen auch der eingangs dieses Kapitels erwähnten Rührwerke, bei denen aber eine Mahlung des Rohproduktes, wie bei den Naßmühlen, nicht stattfindet, sondern nur eine einfache Trennung der lose vorhandenen feineren Anteile von den gröberen erfolgen kann. Da diese letzteren immer wieder rasch zu Boden gehen, so wickelt sich der Vorgang mit großer Schnelligkeit ab, und man kann auf diese Weise bedeutende Mengen in verhältnismäßig kurzer Zeit bewältigen. Der hierzu geeignete Apparat besteht aus einem mittels starker Bretter zusammengefügten, 1 m langen, 0,5 m breiten und 0,5 m hohen Kasten, in dem eine horizontal angeordnete Flügelwelle aus Eisen oder Holz sehr rasch umläuft. An den beiden Schmalseiten des Apparates befindet sich je eine runde Öffnung, wovon die etwas höher liegende, kleinere den Abfluß des Schlämmgutes, die niedriger angebrachte, ungefähr doppelt so große, denjenigen der Rückstände vermittelt. Die zu schlämmenden Materialien werden schaufelweise in den Kasten, in welchen zugleich ein ununterbrochener, ziemlich starker Wasserstrahl fließt, eingetragen, von den Flügeln der Welle erfaßt und gehen nach Abgabe der feineren Anteile an das ausfließende Wasser sofort zu Boden des Apparates. Die sich allmählich ansammelnden Rückstände treten durch den Schlag der Flügelwelle in Form eines steifen Breies aus der niedriger gelegenen Seitenöffnung und fallen in einen untergestellten Behälter. Die feinen Schlämmsel werden in flache, viereckige Eisenbehälter, die auch hier terrassenförmig neben- und hintereinander aufgestellt und durch Rinnen miteinander verbunden sind, geleitet und setzen sich hier mehr oder minder rasch zu Boden. Der Apparat ist für spezifisch

leichte Roherden weniger gut, da er zu rasch arbeitet, gewährt aber den Vorteil, wegen seiner einfachen Bauart überall leicht aufgestellt werden zu können, so unter anderem auch direkt bei den Gruben, wo er zum raschen Abschlämmen gewisser eisenoxydhaltiger (roter) Kiese recht gute Dienste leistet. Zu diesem Zwecke müssen dann allerdings seine Abmessungen, besonders hinsichtlich der Höhe, etwas größer gehalten werden, so daß ein größerer Raum zum Absetzen der Rückstände verbleibt, die dann durch die mit einem Zapfen verschlossene Seitenöffnung von Zeit zu Zeit zu entfernen sind.

Um beim Schlämmen sehr leichter Roherden durch eine Vermehrung der Bottiche nicht allzu viel Raum, sowohl der Breite, als auch ganz besonders der Höhe nach in Anspruch nehmen zu müssen, bleibt man zweckmäßiger bei dem Vierbottichsystem, nimmt aber immer zwei, wenn nötig sogar drei Bottichreihen mit je einer Naßmühle in Gebrauch, wodurch gleichzeitig bis zu zwölf Bottiche in Tätigkeit gesetzt und infolge dieser einfachen Arbeitsteilung ganz bedeutende Mengen von Rohstoffen in verhältnismäßig kurzer Zeit bewältigt werden können. Es müssen demnach zur Aufrechterhaltung eines regelmäßigen Betriebes eine größere Anzahl von Naßmühlen mit je einem Bottichsystem in dem Schlämmraume Aufstellung finden; und zwar verfährt man bei ihrer Anordnung so, daß man zuerst an einer Längsseite des Raumes einen etwa 2,5—3 m hohen und ebenso breiten Unterbau aus verstrebten Balken errichtet, worauf die Naßmühlen der Reihe nach und in gewissen Abständen zu stehen kommen. Die verbleibenden Zwischenräume werden mit starken Bohlen abgedielt und die Abstände von einer Mühle zur anderen mit je einer Treppe versehen, zwischen denen dann die Bottiche auf entsprechend hohen und festen Balkenunterlagen terrassenförmig zur Aufstellung gelangen. Die Höhe der Bottiche muß sich also nach derjenigen des Unterbaues, und dieser nach der Höhe des eben zu Gebote stehenden Raumes richten.

Wenn sämtliche Bottiche mit der geschlämmten Farbe gefüllt sind, so überläßt man sie so lange der Ruhe, bis sich das Schlämmgut genügend abgesetzt hat, zapft das überstehende klare Wasser aus jedem Bottich ab und schreitet dann zur Entleerung. Die Art und Weise, wie diese Arbeit vorgenommen werden soll, hängt wieder von der Beschaffenheit und Eigenart der Farbe selbst ab. Während spezifisch schwere Erdfarben gewöhnlich so fest abstehen, daß sie einen genügend steifen Brei bilden, der ohne weiteres zum Trocknen ausgebreitet werden kann, müssen die leichten und unter diesen wieder ganz besonders die tonigen meistens vorher noch filtriert und abgepreßt werden. Da diese Behandlung in dem vorliegenden Falle, wie schon bei den künstlichen Mineralfarben ausgeführt wurde (s. S. 44), mit großen Schwierigkeiten und Zeitverlust verknüpft ist, mit den gewöhnlichen Hilfsmitteln bei gewissen Erdfarben auch

mitunter überhaupt nicht durchgeführt werden kann, so bedient man sich in neuerer Zeit in den Erdfarbenfabriken zum Filtrieren und Pressen mit bestem Erfolge großer Kammerfilterpressen (ohne Auswaschvorrichtung), von denen man zwei bis drei im Schlämmraume derartig aufstellt, daß je eine immer von drei bis vier Bottichsystemen gespeist werden kann.

Trotzdem die eben beschriebene ältere Schlämmeinrichtung auch die Aufarbeitung größerer Mengen, namentlich spezifisch schwerer Erdfarben zuläßt, so ist sie für den modernen Betrieb, der wegen des niedrigen Handelspreises der Erdfarben mit der Verarbeitung bedeutender Massen in möglichst begrenzten Räumlichkeiten rechnen muß, doch durchaus unzureichend geworden. Soweit man sich in diesen Betrieben überhaupt noch mit dem Schlämmen der Erdfarben befaßt, erfolgt diese Behandlung in möglichst vorteilhaft arbeitenden, wenig Raum beanspruchenden und eine Vormahlung der Erden ganz ausschließenden Schlämmapparaten, während die Sammelgefäße aus sehr geräumigen, in gleicher Höhe nebeneinander liegenden, mit Zementputz versehenen Behältern bestehen, aus welchen das Schlämmgut nach hinreichendem Absitzen mittels eines Rohrsystems direkt in sehr große Filterpressen gepumpt und von da selbsttätig in die betreffenden Trockenvorrichtungen befördert wird. In zahlreichen Großbetrieben wird der in den Sammelgefäßen nach Ablassen des Wassers verbleibende Farbbrei auch mittels Handkarren oder auf automatischem Wege in die Trockenräume gebracht und hier direkt (ohne vorheriges Abpressen) auf die Trockengestelle verteilt, wodurch ein wesentlicher Teil an Arbeitslohn erspart werden kann.

Einige Materialien, die zwar nicht als Farben im eigentlichen Sinne Anwendung finden, deren gebrauchsfähige Bearbeitung jedoch zumeist von den Farbeschlämmwerken übernommen wird, erfahren, weil ihre physikalische Beschaffenheit einer trockenen Mahlung große Schwierigkeiten entgegensetzt, in den Schlämmereien eine längere Naßmahlung auf sogenannten „Schleppgängen". Es sind dies eine Art sehr großer Naßgänge, deren Steine bis zu 3 m Durchmesser haben und aus einzelnen Stücken (mittels verbleiter Eisenklammern) zusammengesetzt sind. Ihre übrige Bauart ist genau dieselbe wie bei der in Fig. 8 wiedergegebenen Naßmühle, und auch ihr Antrieb geschieht meist in der dort beschriebenen Weise.

Die Materialien (Talk, Kaolin usw.) werden auf diesen Schleppgängen so lange naß vermahlen, bis eine ausgetrocknete Probe ein zartes, vollkommen unfühlbares Pulver bildet. Ihre nachfolgende weitere Behandlung geschieht dann ebenso wie die der übrigen Erdfarben, ausgenommen natürlich die Trockenmahlung.

Neueren Nachrichten zufolge soll es Plauson[1] gelungen sein, feste Stoffe zu kolloidaler Feinheit zu vermahlen, so daß Aufschwemmungen in geeigneten Flüssigkeiten keinen Absatz mehr bilden. Er benutzt

[1] Plauson. Colloidmühle, Chem. Ztg. 1920, S. 553.

Schlagmühlen und steigert die Geschwindigkeit der Schlagnaben auf 20 m-Sek. und mehr. Das zu vermahlende Gut wird in Schwemmflüssigkeiten angerührt, die für die verschiedenen Materialien nicht die gleichen, sondern bestimmt ausgesuchte sind. Bei einer Geschwindigkeit von 40 m-Sek. soll man Aufschwemmungen erhalten, deren Teilchen weniger als 0,001 mm Durchmesser besitzen, also eine echte kolloidale Aufschlämmung darstellen. Es werden auch Hilfsstoffe, z. B. Alkalien, Tannin, Seifenlösung, Zucker, Glutin (letztere beide bei Erdfarben und Ultramarin) Glycerin, Glycol zur Beförderung und Beschleunigung angewendet, starke Säuren wirken hinderlich. Die Firma E. Paßburg in Berlin hat den Bau der Plausonschen Kolloidmühlen übernommen, welche bereits in der Praxis erprobt sein sollen.

2. Das Trocknen der Erdfarben und die dazu dienenden Vorrichtungen.

Bei den zum Trocknen in Betracht kommenden Einrichtungen ist zwischen solchen, welche zum Austrocknen der Rohstoffe und solchen, die zum Trocknen der schon geschlämmten Erdfarben dienen sollen, zu unterscheiden, denn während für den ersteren Zweck infolge des meist nur geringen Feuchtigkeitsgehaltes der rohen Grubenprodukte, in der Regel ganz einfache Vorrichtungen genügen, bedürfen die bereits geschlämmten Farben wegen ihrer mehr oder weniger breiartigen Beschaffenheit besonderer Trockeneinrichtungen, die den in der Fabrikation einzelner künstlichen Mineralfarben benützten in manchen Punkten ähnlich sind.

Was das Trocknen der rohen Grubenprodukte, welche sich zum direkten Vermahlen eignen, anbetrifft, so würde hier, soweit es die Anlage der Fabrik zuläßt, meist die natürliche Sonnenwärme genügen, um in verhältnismäßig kurzer Zeit einen solchen Grad der Trockenheit herbeizuführen, daß eine glatte Mahlung statthaben kann, wenn man beim Trocknen im Freien nicht allzu sehr von der Jahreszeit und dem Wechsel der Witterung abhängig wäre, ein Umstand, der besonders in größeren Betrieben recht erhebliche Störungen veranlassen kann. Man errichtet daher auch künstlich geheizte Trockenanlagen, die, neben einer bequemen Beschickung und Entleerung, noch den Vorzug größtmöglicher Raumverhältnisse besitzen müssen. Am besten haben sich hierzu die sogenannten „Trockendielen“ bewährt.

Es sind dies große nicht allzu hohe, feuersichere Räume, in deren Dielung ein System von etwa 20—30 cm breiten und ebenso tiefen Kanälen eingelassen ist, die ihrer ganzen Ausdehnung nach mit gußeisernen Platten (oder solchen aus Schamotte) abgedeckt werden. Die Kanäle stehen mit einer Heizstelle, die sich zumeist in einem Kellerraum befindet, in Verbindung und sind so angeordnet, daß ihr Zug in einen gemeinsamen Kanal und von diesem in den Schorn-

stein mündet; die Anordnung gleicht vollkommen derjenigen, welche bei dem Ultramarinblau beschrieben werden wird. Die zu trocknenden Rohstoffe werden in den Raum mit Hacke oder Schaufel in möglichst gleichmäßiger Schicht auf der heißen Diele ausgebreitet. Bei öfterem Umarbeiten des Materials, wobei sich ein oberflächliches Zerkleinern der größeren Brocken, falls man es mit weichen erdigen Massen zu tun hat, sehr empfiehlt, schreitet der Trockenvorgang ziemlich rasch vorwärts und währt bei sehr feuchten Mineralien im ungünstigsten Falle kaum vierundzwanzig Stunden. Die Trockendielen können natürlich auch zum Trocknen derjenigen Schlämmprodukte benützt werden, welche in Form von zusammenhängenden Brocken aus der Filterpresse kommen.

Zum Trocknen der mehr breiartigen oder ganz dünnflüssigen geschlämmten Erdfarbmassen eignen sich die Trockendielen jedoch weniger gut, und man bedient sich in vielen Fabriken hierzu besonderer Vorrichtungen, die im wesentlichen aus der herdartigen Fortsetzung einer Feuerungsstelle bestehen und im Innern eines geschlossenen Raumes in der Breite von 1—1,5 m an wenigstens drei Wänden herumgeführt werden. Sie bilden also eigentlich den etwa 1 m hohen und ebenso breiten Abzugskanal der Heizgase, der mit der Feuerungsstelle beginnt und mit der Einmündung in den eigentlichen Schornstein sein Ende erreicht. Die Decke des Kanals, die zugleich den Herd vorstellt, ist aus starken Schamotteplatten zusammengefügt und mit einem etwa zwei Ziegelsteine hohen Rand versehen, um ein Abfließen der teigförmigen Materialien zu verhindern und deren Umarbeiten zu gestatten. Wenn diese so weit ausgetrocknet sind, daß sie nur noch mehr oder weniger feuchte Brocken bilden, werden sie dann auf den Trockendielen weiter getrocknet, und die Herde von neuem mit nasser Ware beschickt. Auch diese Vorrichtungen zeichnen sich durch bedeutende Leistungsfähigkeit aus und bedürfen zu ihrer Unterhaltung verhältnismäßig geringer Mengen Heizungsmaterial, als welches vorzugsweise Steinkohle, seltener Koks verwendet wird.

In manchen Fabriken werden auch die abgehenden Heizgase der Kalzinieröfen in derselben Weise, wie bei der Ultramarinfabrikation näher ausgeführt wird (s. Fig. 56 und 57), zum Trocknen sowohl der Rohstoffe, als auch der geschlämmten Erdfarben benützt, was aber nur dann wirtschaftlich erscheint, wenn die Gelegenheit besteht, die Kalzinieröfen fortgesetzt, oder wenigstens doch mit sehr kurzen Unterbrechungen im Betriebe erhalten zu können. Besser noch läßt sich der Heizwert der Abzugsgase aus den Kalzinieröfen ausnützen, wenn die heißen Gase in besonderen gewölbten, mit Beschickungs- und Entleerungsöffnungen versehenen und mit Ziegel- oder Schamotteplatten abgedielten Räumen, wie dies in einzelnen Fabriken mit Erfolg geschieht, über die ausgebreiteten Rohstoffe geleitet werden. Diese Trockenkammern sind dicht an die Kalzinieröfen angebaut und

von dem Herde nur durch eine Zwischenwand, welche eine zum Durchlassen der Heizgase hinreichend große Öffnung besitzt, getrennt. Die Öffnung ist mit einem Schieber versehen, der erst dann zurückgezogen wird, wenn man sich überzeugt hat, daß die heißen Gase weder Rauch noch Aschenteile mit sich führen.

Bei allen Trockeneinrichtungen mit direkter Feuerung ist darauf zu achten, daß einige Ocker- und Umbraarten die Eigenschaft haben, ihren natürlichen Farbenton schon bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturgraden unvorteilhaft zu verändern. Dies ist hauptsächlich dann der Fall, wenn die bereits ausgetrocknete Farbe noch längere Zeit mit den Heizkörpern (Eisen- oder Schamotteplatten usw.) in direkter Berührung bleibt. Ein häufiges Umarbeiten des Trockengutes ist also hier stets geboten.

Wo es die Ausdehnung des Betriebes gestattet, können die auf Seite 76 beschriebenen sogenannten Trockenkanäle sowohl zum Trocknen der Gruben- als auch der Schlämmprodukte mit Erfolg in Gebrauch genommen werden, ebenso kann man sich in denjenigen Fabriken, welchen Dampfkraft zur Verfügung steht, nicht nur aller Dampftrockenanlagen überhaupt, sondern auch solcher, welche auf die Nutzbarmachung der der Kesselheizung entstammenden Heizgase begründet sind, bedienen, Bedingung ist nur: leichte Zugänglichkeit und möglichst große Flächen, also größte Ausgiebigkeit der Trockenstellen, weil der niedrige Preis der Erdfarben umfangreiche Einrichtungen nicht zuläßt, es sei denn, daß diese auch für andere mit der Erdfarbenfabrikation etwa verbundene Betriebe zu verwerten sind.

Was die Trockenanlagen in freier Luft anbelangt, so bewähren sich hier jedenfalls die in Fig. 23 abgebildeten Holzgestelle zum Trocknen der Erdfarben und ihrer Rohstoffe insofern am besten, als sie leicht mit einer vor Regen schützenden Bedachung versehen werden können. An Stelle der Lattenbeschläge, die hier in größeren Abständen aufeinander folgen, treten für die teigförmigen und etwa noch flüssigeren Schlämmprodukte flache, kastenartige Vorrichtungen, die von der Mitte aus nach beiden Längsseiten hin kaum merklich geneigt sind, um dem sich abscheidenden Wasser einen rascheren Abfluß zu gewähren und die Entleerung der Gestelle zu erleichtern. Je breiter man diese letzteren anlegt, um so mehr lassen sich die Abstände der aufeinanderfolgenden kastenartigen Vorrichtungen, welche die feuchten Materialien aufnehmen sollen, vergrößern, und um so leichter gestaltet sich die Beschickung und Entleerung der Trockengestelle. Durch die Vergrößerung der Abstände wird aber zugleich auch eine wirksamere Luftbewegung bewerkstelligt, die das raschere Austrocknen wesentlich unterstützt. Es müssen die Gestelle, je breiter sie gehalten werden sollen, um so kräftiger gebaut sein.

Natürlich lassen sich zum Trocknen weniger feuchter Rohstoffe

auch die eigens dazu eingerichteten Dachböden der Fabrikgebäude verwenden, indem man das Trockengut auf der Diele ausbreitet und für eine wirksame Lüftung des Raumes sorgt[1].

3. Das Zerkleinern, Mahlen und Sieben der Erdfarben und die hierbei zur Verwendung kommenden Maschinen.

Die wichtige Behandlung des Zerkleinerns bleibt im allgemeinen für alle Erdfarben dieselbe, gleichgültig, ob diese als getrocknete Rohstoffe direkt zur Vermahlung kommen, oder vorher erst den Vorgang des Schlämmens oder des später zu beschreibenden Kalzinierens durchgemacht haben. Ein Unterschied besteht meistens nur in der Anwendung verschiedenartig gebauter Maschinen, die der physikalischen Eigenart des Mahlgutes angepaßt werden müssen, und zwar kommt hierbei hauptsächlich die mehr oder minder große Härte der Mineralien oder ihre tonigfette, das Mahlen und Sieben besonders erschwerende Beschaffenheit in Betracht.

In jedem Falle ist infolge des niedrigen Handelswertes der Erdfarben das Hauptaugenmerk darauf zu richten, daß die Tagesproduktion eine möglichst große werde, um eine Belastung der Kalkulationspreise durch überflüssige Ausgaben an Arbeitslöhnen zu vermeiden, und dies kann nur erreicht werden, wenn die quantitative Leistungsfähigkeit der Zerkleinerungsmaschinen eine nach Möglichkeit hohe ist. Während man noch vor wenigen Jahrzehnten in den Farbenfabriken mit den einfachsten Zerkleinerungsapparaten arbeiten zu können glaubte, sind in den heutigen gut eingerichteten Fabriken gewöhnlich so umfangreiche Maschinenanlagen zu finden, daß ihre Anschaffungskosten auf den ersten Blick mit dem Handelswerte und der Rentabilität der Erzeugnisse in keinem Verhältnis zu stehen scheinen. Dem ist aber nicht so, denn es befestigte sich im Laufe der Zeit mehr und mehr die Einsicht, daß eben nur eine Anlage, welche möglichst vollkommen die Durchführung der Zerkleinerung nach einem bestimmten systematischen Gange, und zwar durch alle seine Phasen, übernimmt, trotz der anfänglich hohen Anschaffungskosten den bei weniger leistungsfähigen Einrichtungen um so höheren Arbeitslöhnen entgegenarbeiten kann. Derartige Einrichtungen erweisen sich aber auch anderseits in ihren technischen Leistungen um so notwendiger, als die Verbraucher der natürlichen Mineralfarben immer größere Anforderungen an deren Feinheit stellen. Es kommt demnach, neben einer hohen quantitativen Leistung, bei den betreffenden Maschinen vornehmlich auch noch auf den mit ihrer Hilfe zu erzielenden Feinheitsgrad der gemahlenen Produkte an.

Wie bei den künstlichen Mineralfarben, läßt sich auch bei den Erdfarben der Zerkleinerungsvorgang in drei Phasen einteilen, näm-

---

[1] Otto Marr. Das Trocknen und die Trockner. Für alle Zweige der mechanischen und chemischen Industrie. München, Oldenbourg.

lich: das Vorzerkleinern, das Feinmahlen und das Sieben oder Sichten. Diese Einzelbehandlungen sind entweder voneinander getrennt durchführbar, oder es lassen sich alle drei mit Hilfe der erwähnten umfangreichen Maschinenanlage nach einem bestimmten systematischen Gange in eine einzige vereinigen. Die letztere Zerkleinerungsart ist aus den vorhin erörterten Gründen die jetzt allgemein übliche, und es ist deshalb richtiger, statt hier auf eine Besprechung der veralteten, zum Teil recht einfachen Zerkleinerungsvorrichtungen einzugehen, den ganzen Mahlvorgang der Erdfarben bzw. ihrer Rohprodukte nach der neueren Methode zu beschreiben, dies um so mehr, als man einfachere Vorrichtungen, wie sie dem persönlichen Geschmacke oder der Ausdehnung des Betriebes entsprechen, nach dem Vorzutragenden selbst anordnen kann.

Die Art des Zerkleinerns der natürlichen Mineralfarben und die Auswahl der hierzu in jedem einzelnen Falle dienenden Maschinen richtet sich in erster Linie nach dem größeren oder geringeren Härtegrade der betreffenden Mineralien. Zum Pulverisieren derjenigen Grubenprodukte, welche vermöge ihrer natürlichen Reinheit direkt zur Vermahlung kommen können, verwendet man, wenn ihre Beschaffenheit eine hinlänglich weiche ist, große Mahlgänge oder Kugelmühlen von sehr umfangreichen Abmessungen, wie sie in Fig. 35 bzw. Fig. 43 und 45 abgebildet sind.

Bei härterer Beschaffenheit bedürfen die Rohprodukte einer Vorzerkleinerung, welche auf großen und sehr schweren Kollergängen, deren Läufer dann meistens aus Eisen bestehen, vorgenommen wird. Sehr harte kristallinische Mineralien, wie Schwerspat, Eisenstein, Schiefer usw. müssen auf Brechmaschinen oder Pochwerken erst vorgebrochen werden, um danach in Form eines groben Schrotes auf die Kollergänge und von da auf die Mahlgänge zu gelangen. Ein Sichten des Mahlgutes wird heute nur noch selten vorgenommen, da es in den meisten Fällen möglich ist, auch die härtesten Mineralien durch einfache oder wiederholte Mahlung auf den Mahlgängen in ein so feines Pulver zu verwandeln, daß es allen Anforderungen genügt. Das Mahlen bis zum höchsten Feinheitsgrade ist bei den Erdfarben um so leichter durchführbar, als sie durch die beim Zerreiben unter den Mühlsteinen entbundene Wärme meistens gar keine Veränderungen erleiden. Diese Methode stellt sich auch wirtschaftlich weit vorteilhafter, denn die meisten Erdfarben würden, da sie dem Sieben durch feines Seiden- oder Drahtgewebe erhebliche Schwierigkeiten entgegensetzen — wodurch sich natürlich eine geringere Arbeitsleistung ergibt — um vieles teurer zu stehen kommen. Zu manchen Zwecken läßt sich jedoch ein Sichten des Mahlgutes nicht umgehen, und es wird diese Behandlung, welche sich übrigens von derjenigen bei künstlichen Mineralfarben angegebenen in keiner Weise unterscheidet, daher bei den betreffenden Farbensorten besprochen werden.

Da die Mahlgänge und Kugelmühlen schon Seite 87 und Seite 97

bezüglich ihrer Einrichtung, Handhabung und Leistung näher beschrieben wurden, so erübrigt hier nur eine Darstellung der Brechmaschinen und Pochwerke, mit welchen das Vorzerkleinern der härtesten Mineralien geschieht.

Fig. 46 zeigt einen sogenannten Steinbrecher, auch Black'scher oder Backenbrecher, eine ungemein schwere Maschine, die wegen ihres bedeutenden Gewichtes auf ein besonderes Fundament zu montieren ist. Die Wirkungsweise des Apparates besteht darin, daß die

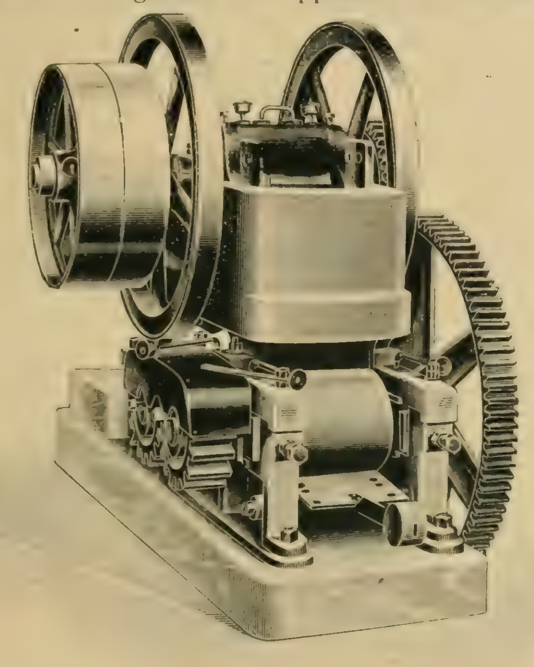


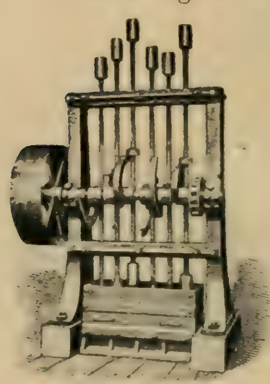
Fig. 46.

faustgroßen Mineralien bei dem Einwurfe in das Brechmaul zwischen zwei grobgeriffelte starke Stahlplatten geraten und durch deren Druck zertrümmert werden. Da die beiden Platten, oder wenigstens eine davon, eine derartige Stellung haben, daß die Brechmaulöffnung sich nach unten konisch verjüngt, so werden die einmal gebrochenen Materialien bei ihrem Niederfallen immer mehr zerkleinert und verlassen schließlich den Apparat dicht über dem Fuße als grobgeschrotetes Pulver. Die Größe der Stücke, welche auf diesen Brechern zerkleinert werden können, ist nach oben hin nur durch die Weite des Brechmaules begrenzt. Die Feinheit des gebrochenen Materials ist dagegen einstellbar und kann zwischen den Grenzen 60—0 und 20—0 mm Korngröße eingestellt werden. Mit zunehmen-

der Feinheit des gebrochenen Materials steigert sich die Mehlbildung und nimmt die quantitative Leistung ab, weshalb man gewöhnlich die Maulweite nicht für geringere als 25 mm Korngröße einstellt.

Außer den Steinbrechern werden in manchen Fabriken auch sogenannte Granulatoren verwendet, Apparate, die im allgemeinen jenen sehr ähnlich sind; sie unterscheiden sich jedoch von den Steinbrechern dadurch, daß sie gröbere Kornsorten, wie z. B. die aus den Steinbrechern herrührenden, ohne Beeinträchtigung der Leistungsfähigkeit zu einem feinen Sande verarbeiten können, wobei sie nicht nur zerdrückend, sondern auch zerreißend auf die zwischen den Brechbacken eingelagerten Körner wirken und letztere nach erfolgter Zerkleinerung sofort austragen, ohne eine das Arbeiten belästigende Mehl- und damit übermäßige Staubbildung zu verursachen.

Das in Fig. 47 abgebildete Pochwerk besteht aus einem Eisengestell mit Trog und Welle und einer Anzahl von Pochstempeln, welche durch die mit Hebedaumen versehene Welle abwechselnd gehoben werden, worauf sie frei herabfallen. Die Pochschuhe sind aus hartem Stahl oder Hartguß, ebenso die Pochsohlen. Die Stampfer drehen sich frei beim Anhub, so daß die Abnützung eine gleichmäßige ist. Die zu zerkleinernden Materialien werden in den Trog eingetragen und durch die abwechselnd herabfallenden Stampfer in kurzer Zeit zu einem beliebig feinen Pulver zerstoßen.


Fig. 47.

Die Pochtröge können, je nach dem Zwecke, geschlossen, siebförmig oder für Bewässerung (zum Schlämmen) eingerichtet werden.

Beim Vorzerkleinern weniger harter, jedoch nicht klebriger oder toniger Massen leisten auch die in Fig. 31 und 33 abgebildeten Schlag- bzw. Schraubenmühlen recht gute Dienste, weshalb man ihnen in den Erdfarbenfabriken sehr häufig begegnet.

Für die Aufrechterhaltung eines regelmäßigen wirtschaftlichen Mahlbetriebes handelt es sich nun darum, besonders die Vorzerkleinerung mit der nachfolgenden Feinmahlung auf den Steingängen, die, wie schon bemerkt, mitunter drei- bis viermal wiederholt werden muß, derartig zu vereinigen, daß die Übertragung des Mahlgutes von einem Apparate auf den anderen mit Hilfe mechanischer Kraft und nach einem ganz bestimmten systematischen Gange erfolge.

Die einzelnen Zerkleinerungsmaschinen, Steinbrecher, Kollergang und Mahlgänge sind also gleich anfangs so im Fabrikraume aufzustellen, daß ihre Vereinigung, wenn sie geboten erscheint, keine Schwierigkeiten oder Weitläufigkeiten verursacht. Die Verbindung

zwischen den einzelnen Zerkleinerungsapparaten wird durch sogenannte Transporteure vermittelt, die die zerkleinerten Materialien in wagrechter oder aufsteigender Richtung, je nach der Stellung der

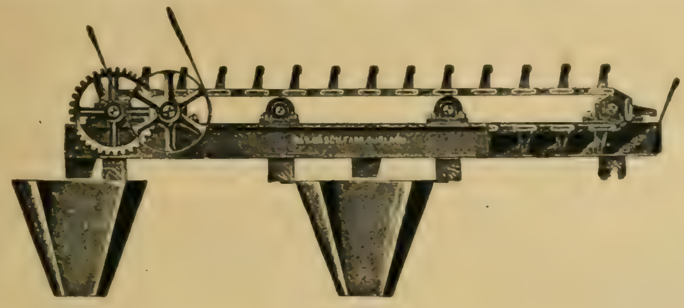


Fig. 48.

betreffenden Maschinen, befördern. Die Fortbewegung des Mahlgutes in wagerechter Richtung geschieht mittels endloser Gurtbänder mit oder ohne Schaufelchen (s. Fig. 48 und 49); oder auf kurze Strecken mittels der Transportschnecke (Fig. 50), deren Einrichtung

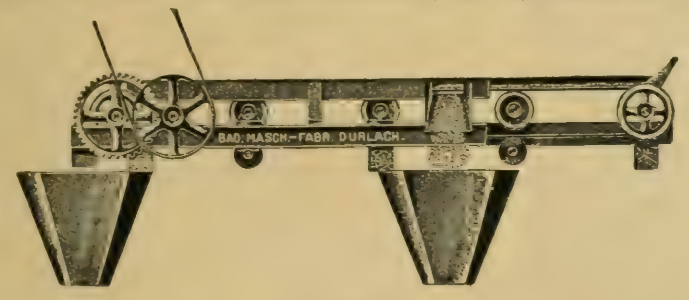


Fig. 49.

und Wirkungsweise aus der Zeichnung leicht ersichtlich ist. Zur Beförderung in schräg oder senkrecht aufsteigender Richtung dienen ausschließlich die in Fig. 51 abgebildeten Ketten- und Riemenbecherwerke (Paternosterwerk). Bei allen diesen Apparaten ist Bedingung,



Fig. 50.

daß die sich bewegenden Teile in hölzernen oder blechernen, kastenartigen und oben geschlossenen Verschalungen, den sogenannten Schläuchen, untergebracht werden, und daß die zu befördernden Materialien von nicht sehr klebriger Beschaffenheit seien, weil eine

solche leicht durch Verstopfungen unliebsame Hindernisse oder gar völligen Stillstand der Bewegung eintreten lassen könnte. Die Transporteure werden zwischen den einzelnen Zerkleinerungsmaschinen so eingeschaltet, daß ihr Antrieb mittels Riemenscheibe und Treibriemen leicht und bequem von der Haupttransmissionswelle aus geschieht, und wenn es die Umstände erheischen, ohne weiteres eine Abstellung der Bewegung erfolgen kann. Auf diese Weise läßt sich für jede Farbe, je nach ihrer weicheren oder härteren Beschaffenheit, ein ganz bestimmtes Apparatensystem herstellen, nach welchem das Material nur in die Vorzerkleinerungsmaschine eingetragen zu werden braucht und nach dem Durchgang durch alle übrigen, eine immer feinere Zerteilung herbeiführenden Zwischenapparate schließlich den Mahlgang in Form eines genügend feinen Pulvers verläßt und von hier direkt zum Versand kommen kann. Bei Produkten, welche einer mehrmaligen Vermahlung bedürfen, wie z. B. Schwerspat, trifft man die Anordnung der Maschinen so, daß, nachdem das Mahlgut den Koller- und zunächst liegenden Mahlgang verlassen hat, seine Überführung auf einen zweiten, dritten und wenn nötig vierten Mahlgang ohne Umstände zu bewerkstelligen ist, und es sind somit die Mahlgänge für jeden Raum in gleicher Höhe derartig aufzustellen, daß sie entweder reihenförmig an einer Wandseite untergebracht sind, wobei dann die Brechmaschinen und Kollergänge an beiden Enden der Reihe nebeneinander zu stehen kommen, oder aber die Aufstellung der Mahlgänge wird so vorgenommen, daß je zwei bis drei (je nach Ausdehnung des Betriebes auch mehr) an zwei einander gegenüberliegenden Wänden des Raumes Platz finden und zwischen den beiden Reihen noch genügender, freier Raum zu den übrigen Hantierungen bleibt. Brechmaschine und Kollergänge finden dann am zweckmäßigsten am Ende dieses freien Ganges, zunächst dem Eingange zum Trocken- oder Lagerraum Aufstellung, und zwar so, daß einesteils ihre Beschickung keinen Weitläufigkeiten unterliegt, anderseits aber auch die Beförderung des Mahlgutes auf die Mahlgänge, wenn möglich nach beiden Seiten zugleich, auf keine Schwierigkeiten stößt. Der Antrieb sämtlicher Maschinen, mit Ausnahme der Brechmaschine, geschieht dann am sichersten von unten und vermittels einer Transmissionswelle, welche parallel den beiden Mühlenreihen in der Mitte des Raumes an dessen Decke gelagert ist und die Kraft durch Treibriemen am toten Ende des Raumes auf die beiden unteren Antriebswellen überträgt.

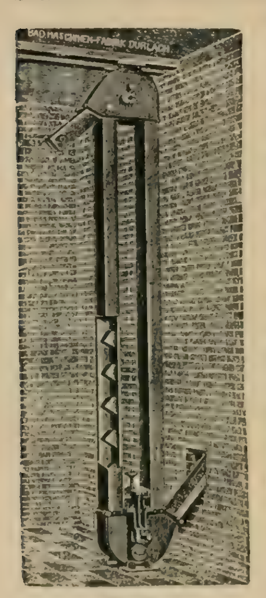


Fig. 51.

Durch diese Anordnung ist man dann auch leicht in den Stand gesetzt, die schmalen Treibriemen für die einzelnen Transportvorrichtungen ohne Gefahr für die Arbeiter auf die Haupttransmissionswelle legen zu können.

Für diejenigen Materialien, welche, wie z. B. die meisten Schlämmprodukte, nur einer einfachen Mahlung unterliegen, und mit Hilfe der Kugelmühlen nicht soweit zerkleinert werden können, daß sie einen handelsfähigen Feinheitsgrad aufweisen, ist gewöhnlich ein Vorzerquetschen der weichen Brocken auf dem Kollergange und die Beförderung des erhaltenen mittelfeinen Pulvers auf den zunächst liegenden Mahlgang maßgebend, weshalb man hier die Transportvorrichtung zwischen der Brechmaschine und dem Kollergange, falls ihre Konstruktion dies zuläßt, aus der Bewegung ausschalten und den Steinbrecher einstweilen für andere Zwecke benutzen kann.

Bei der Besprechung des Schlämmens wurde erwähnt, daß jeder der Schlämmbottiche ein Produkt von verschiedenem Feinheitsgrade enthält, und, je nachdem man den Inhalt sämtlicher Bottiche zu einer einzigen Farbe vereinigt, oder jeden für sich, getrennt von den anderen, behandelt, ist auch die Zerkleinerung der ausgetrockneten Sorten eine abweichende. Hat man den Inhalt sämtlicher Bottiche vermischt, so bedürfen die meisten Erdfarben in diesem Zustande gewöhnlich einer strengen, trockenen Vermahlung auf dem Mahlgange und nur in den seltensten Fällen wird sich eine solche auf der Kugelmühle allein als genügend und wirtschaftlich erweisen. Zog man jedoch vor, den Inhalt jedes einzelnen Bottichs für sich zu trocknen, so ist die Zerkleinerung wohl stets so vorzunehmen, daß die aus den beiden Bottichen I und II (also den der Naßmühle zunächst befindlichen) kommenden Produkte auf einem Mahlgange vermahlen werden, während die feineren, aus den Bottichen III und IV stammenden, meist auf einer Kugelmühle in ein hinlänglich feines Pulver verwandelt werden können. Im übrigen lassen sich an dieser Stelle, wo nur Allgemeines zur Sprache kommen soll, Vorschriften von umfassender Gültigkeit nicht geben; es muß vielmehr auf den Sonderteil verwiesen werden.

4. Das Brennen (Kalzinieren) und die dadurch bewirkte physikalische und chemische Veränderung der Erdfarben. Die Brennöfen.

Unter „Kalzination“ verstehen wir die Behandlung chemischer Stoffe bei höheren Temperaturen entweder für sich allein oder im Verein mit anderen Körpern, welche dann eine oxydierende oder reduzierende Wirkung ausüben können. Jede Kalzination bedingt eine Veränderung der betreffenden Verbindung, welche sich sowohl auf die chemische Zusammensetzung, als auch auf die Molekularform erstrecken kann. So hat die Kalzination der meisten kristallinischen Salze bei gewissen Temperaturgraden zunächst den Verlust des Kristallwassers zur Folge, wobei das Salz, ohne eine chemische Zer-

setzung zu erleiden, nur seine äußere Form verändert. Viele Metallhydrate verlieren bei höheren Temperaturen das in ihnen chemisch gebunden vorhandene Wasser (Hydratwasser) und gehen meist in die Oxyde über, welche, wenn sie höher oxydiert sind, bei steigender Temperatur mitunter auch einen Teil ihres Sauerstoffes abgeben. Eine große Anzahl von Salzen, welche bereits durch Kalzination ihres Kristallwassers verlustig gegangen sind, verlieren bei fortgesetzter Erhitzung auch ihre Säuren, welche zumeist in die niedrigeren Oxydationsstufen und Sauerstoff gespalten werden, während als Glühprodukte die Metalloxyde zurückbleiben.

Auch gewisse Mineralien oder Erden, welche natürliche Mineralfarben sind, erleiden durch das Brennen eine wesentliche Veränderung, die sich sowohl auf das Aussehen, als auch auf die Molekularform der geglühten Produkte, oder auf beides zugleich beziehen kann. Die Änderung der Molekularform braucht, obgleich das in den meisten Fällen geschieht, bei der Kalzination nicht immer mit einer Veränderung des Farbentones verbunden zu sein, stets aber hat sie eine mehr oder weniger auffällige Verdichtung der Materie, welche sich in einer entsprechend höheren Deckfähigkeit der kalzinierten Produkte äußert, zur unmittelbaren Folge. Diese augenfällige Tatsache darf wohl damit erklärt werden, daß durch das Austreiben von Hydratwasser die räumliche Ausdehnung der Moleküle in den betreffenden Verbindungen — hier zumeist Metalloxyde — eine geringere wird, wobei als natürliche Folge eine engere molekulare Annäherung stattfindet, und der Vorgang des „Zusammenziehens" eintritt. Die zumeist durch das Brennen bedingte, übrigens selten sehr großen Abweichungen unterworfene Veränderung des Farbtones scheint allerdings mit derjenigen der Molekularform in Beziehung zu stehen, obgleich auch Fälle genug bekannt sind, die dieser Ansicht direkt widersprechen. Wenn wir hier auch von den weißen Mineralfarben, wie z. B. dem Blanc fixe, das nach dem Glühen bedeutend an Deckfähigkeit gewinnt, absehen wollten, so kennen wir doch auch einige Eisenoxyde, z. B. die verwitterten, von der Schwefelsäurefabrikation herrührenden Schwefelkiesabbrände, welche selbst nach dem heftigsten Glühen eine Farbenveränderung nicht zeigen, wohl aber an Deckkraft gewinnen. Die hierbei zuweilen auftretende lebhaftere Färbung des Glühproduktes beruht nicht auf der Veränderung der Molekularform, sondern auf der Zersetzung des beigemischten Eisenvitriols, der sich durch die oft Jahre dauernde Verwitterung der Kieselabbrände gebildet hat. Werden diese durch Auslaugen des Vitriols mit Wasser gereinigt und in diesem Zustande dem Glühen ausgesetzt, so erleiden sie, außer der erwähnten Erhöhung der Deckfähigkeit, keinerlei weitere Veränderungen.

Umgekehrt braucht die Farbenveränderung kalzinierter Erdfarben nicht immer mit einer Erhöhung oder Verminderung der Deckfähigkeit, also nach der hier vertretenen Annahme, mit der

Änderung der Molekularform verbunden zu sein, denn es sind ebensogut Fälle bekannt, bei welchen eine Zunahme der Deckfähigkeit und den damit gewöhnlich gleichzeitig auftretenden Änderungen der übrigen physikalischen Eigenschaften, wie Zunahme der spezifischen Schwere, nicht mehr festgestellt werden kann, während immer noch eine wesentliche Änderung der Färbung stattfindet. Als Beispiel könnte hier das der Fabrikation des Nordhäuser Vitriolöls als Nebenprodukt entstammende Caput mortuum gelten, das unter gewissen Bedingungen nicht mehr an Deckfähigkeit gewinnt, obgleich seine Farbenveränderung beim Glühen noch wesentlichen Tonabstufungen unterworfen ist.

Wenn wir nach diesen kurzen einleitenden Bemerkungen die Reihe derjenigen natürlichen Mineralfarben überblicken, welche durch eine sachgemäße Kalzination in eine, ihrer technischen Verarbeitung günstige und damit ihren Handelswert steigernde Form übergeführt werden können, so sind es vor allen anderen die zahlreichen Eisenoxydhydrate und basischen Eisenoxydsulfate, die in dieser Beziehung die Kosten der Kalzinationsbehandlung und der hierzu nötigen, immerhin umfangreichen Anlagen lohnend erscheinen lassen. Besonders die verschiedenen Eisenoxydhydrate, zu denen vorwiegend der Brauneisenstein $H_2O.Fe_2O_3$ bis $3\,H_2O.Fe_2O_3$ und das Sumpf- oder Wiesenerz (Raseneisenstein) zu rechnen sind, die von Natur aus eine ganz unscheinbare Färbung besitzen, verändern diese infolge der Kalzination in ein unter Umständen sehr feuriges Rot, wobei die Deckfähigkeit der erhaltenen Verbindungen eine bedeutende Steigerung erfährt. Diese Veränderung beruht darauf, daß die genannten Mineralien bei der höheren Temperatur ihr Hydratwasser verlieren und fast reines Eisenoxyd mit allen seinen, den Farbzwecken günstigen Eigenschaften bilden. Die in der Natur zahlreich vertretenen Ockerarten sind in ihren wesentlichen Bestandteilen ebenfalls Eisenoxydhydrat (seltener basisches Eisenoxydsulfat), das als Verunreinigung mehr oder weniger große Mengen von kieselsauren Tonerdeverbindungen mit sich führt. Die Gegenwart der letzteren beeinflußt die Färbung des nach der Kalzination erhaltenen rötlicher erscheinenden Produktes mehr oder minder. Daher sind diese Mineralfarben infolge der Kalzinationsbehandlung nicht so großen Veränderungen bezüglich der Nüance und Deckkraft unterworfen, wie die vorgenannten reinen Eisenoxydhydrate, da ihre Beimischungen, die neben Tonerde auch noch aus Kalk- und Manganverbindungen bestehen, beim Glühen ebenfalls andere Eigenschaften annehmen, welche sich denen des entstandenen Eisenoxydes mitteilen. Während die Tonerde- und Kalkverbindungen, je nach ihrer Menge, vorwiegend die Deckkraft der gebrannten Ockerarten ungünstig beeinflussen, verändern die von Natur aus braungefärbten Manganverbindungen den Farbenton der Kalzinationsprodukte stets mehr oder minder auffällig ins Bräunliche, weil durch das Glühen ihre anfangs

weniger stark hervortretende bräunliche Färbung eine weit lebhaftere wird. Diejenigen durch Eisenoxydhydrat gelb gefärbten Erdfarben, welche neben Manganoxydhydrat ersteres in vorwiegender Menge enthalten, zeigen nach der Kalzination eine dem reinen Rot naheliegende bis ausgesprochen rotbraune Färbung. In dem Maße, wie aber das Manganoxydhydrat in der natürlichen Zusammensetzung der Verbindung vorherrschend wird, verändert sich auch die Färbung des damit erzielten Glühproduktes mehr und mehr von rotbraun ins Braunrote und schließlich rein Braune. Zu den letzteren Erdfarbensorten sind die in der Natur so verbreiteten zahlreichen Umbraarten zu rechnen, deren Färbung nach dem Glühen um so reiner braun ist, je weniger sie Eisenoxydhydrat und andere, ihre Färbung beeinflussende Beimischungen enthalten. Solche Erdfarben kommen im Handel unter der Bezeichnung gebrannte Umbra, Manganbraun, Samtbraun, Kastanienbraun usw. vor.

Auch manche Tone, unter diesen besonders die Schiefertone, nehmen infolge der Kalzination durch den Verlust des mechanisch beigemischten oder chemisch gebundenen Wassers eine graue, und wenn sie, was meistens der Fall ist, auch Eisenoxydhydrat enthalten, eine rötlichgraue Färbung an, wobei sich ihre Struktur so wesentlich verändert, daß sie mitunter leidlich deckende Grundierfarben abgeben. Derartige Erdfarben besitzen in hervorragendem Maße die Eigenschaft, mit Leinölfirnis sehr hart eintrocknende und deshalb äußerst widerstandsfähige Anstriche zu liefern. Man verwendet sie daher in der Technik mit Vorliebe als sogenannte Spachtelfarben zum Grundieren für anders gefärbte Anstriche oder zum Ausfüllen von Unebenheiten bei den zu streichenden Flächen. Das im Handel vorkommende bekannte Filling up ist eine solche Farbe.

Von den zum Brennen der Erdfarben in der Praxis angewendeten Öfen bewähren sich die sogenannten Flammöfen augenscheinlich am besten, denn solche Öfen sind von der einfachsten Bauart bis zur Vereinigung mit den Muffelöfen fast ausschließlich in den heutigen Erdfarbenfabriken zu finden. Die Einrichtung eines Flammofens ist der Hauptsache nach aus Fig. 65a und b ersichtlich, nur daß man im vorliegenden Falle den Herd (oder die Sohle) des Ofens, statt wie in den Zeichnungen vertieft wiedergegeben, vollkommen eben zu wählen hat. Die Feuerungsstellen können sich sowohl seitwärts, als auch vorn, und zwar tieferliegend als die Sohle, befinden, wobei in beiden Fällen ein niedriges Mauerwerk, über welches die Flamme hinwegstreicht, die Sohle von der Heizstelle trennt. Häufiger ist jedoch in der Praxis die seitlich angelegte Feuerung zu finden, ohne daß eigentlich besonders schwerwiegende Gründe, außer vielleicht eine bequemere Beschickung, für eine derartige Einrichtung sprächen. Im allgemeinen brauchen die Brennöfen für die Erdfarben weder in der Größe der in Fig. 65 abgebildeten Bleioxydöfen, noch in der dort notwendigen soliden Bauart aufgeführt zu werden, da hier die Glüh-

behandlung von wesentlich kürzerer Zeitdauer ist und somit die Beschickung häufiger gewechselt werden kann. Bedingung ist jedoch auch hier, daß das ziemlich flache Gewölbe in den stärkeren Seitenwänden des Ofens, die nötigenfalls durch eine kräftige Eisenfassung zusammengehalten werden, eine genügend feste und sichere Stütze findet. Die Einfuhr- bzw. Entleerungsöffnungen sind, wenn die Feuerung des Ofens von vorn geschieht, an den Seiten angebracht und umgekehrt. Um eine gründliche Durcharbeitung des Glühgutes, die stets geboten ist, auch bei größeren Abmessungen der Öfen zu ermöglichen, sieht man in manchen Fabriken auch noch besondere Öffnungen an der Hinterwand der Öfen vor, durch welche die Mischkrücken eingeführt werden. Auf diese Weise läßt sich die im Ofen befindliche Farbe sowohl von der Seite, bzw. von vorn, und zugleich von der Rückseite aus genügend umarbeiten, ohne besonders lange und dementsprechend auch schwere Krücken, die natürlich von Eisen sind, verwenden zu müssen.

Besser als die einfachen Flammöfen eignen sich zum Brennen der Farberden die in neuerer Zeit viel verwendeten kombinierten Muffelflammöfen, bei denen die Feuerung, wie bei den eigentlichen Muffelöfen, unter der den Feuerungskanal deckenden Sohle liegt. Durch diese Anordnung besteht die Möglichkeit, die Heizgase, nachdem sie dem Feuerungskanal entlang die Sohle von unten bestrichen und erhitzt haben, nochmals rückwärts über die auf der Sohle ausgebreiteten Farberden zu leiten, die dadurch einer doppelten Erhitzung ausgesetzt sind. Zu diesem Zwecke ist der rückwärts liegende Teil der Sohle durch eine etwa 20 cm hohe Mauerung derartig gegen den daselbst nach oben gerichteten Feuerungskanal abgeschlossen, daß zwischen der Sohle und der Decke des — infolge dieser Anordnung zur Muffel gewordenen — Flammofens ein ebenfalls ca. 20 cm breiter, über die ganze Breite der Rückwand führender Spalt entsteht, durch den die Flamme in den Glühraum gepreßt wird. Da dieser Spalt um einiges höher liegt als die im Vorderraume zu beiden Seiten der Muffel angebrachten Abzugskanäle, so werden die Heizgase gezwungen, die ganze Sohlenfläche gleichmäßig zu bestreichen, wodurch auch eine vollkommen gleichmäßige Erhitzung des Glühgutes erfolgen muß. Gewöhnlich führen die beiden seitlichen Abzugskanäle nicht direkt in den Schornstein, sondern sind mit einer zweiten, über der ersten befindlichen Muffel derartig verbunden, daß auch hier die Heizgase ihren Weg über deren Sohle nehmen müssen. Die daselbst ausgebreiteten Farberden werden auf diese Weise rasch getrocknet und vorgewärmt, ehe sie mit Hilfe einer mechanischen Vorrichtung in die erste Muffel gelangen, um hier die eigentliche Glühbehandlung durchzumachen.

Die Vorteile der Muffelflammöfen gegenüber den einfachen Flammöfen sind: volle Ausnützung der Heizgase, geringerer Verbrauch an Heizmaterial (durch das Vorwärmen), gleichmäßige Er-

hitzung des Glühgutes, das überdies noch vor jeder Verunreinigung durch Ruß und Flugasche geschützt ist.

Die Beschickung richtet sich sowohl nach den Abmessungen der Öfen, als auch nach der Eigenart der betreffenden Mineralien, von der wiederum die Zeitdauer des Glühens abhängig ist. Hierbei kommt namentlich auch die Form des Materials, ob es in groben Stücken, in nußgroßen oder noch kleineren Körnern oder in Pulverform zur Kalzination kommt, in Betracht. Im allgemeinen eignet sich natürlich die letztere Form am besten, da sie eine raschere Abwicklung und damit eine bedeutende Ersparnis an Zeit und Heizmaterial gewährleistet. Man soll daher, wenn es die Härte der Mineralien zuläßt, auf alle Fälle zuerst für eine hinlängliche Zerkleinerung der Materialien auf den Brech- oder Pochwerken oder einem Kollergange Sorge tragen. In welcher Form das Glühgut aber auch angewendet wird, stets ist darauf zu achten, daß die Lage, in welcher es auf der Sohle des Ofens zur Aufschichtung gelangt, nicht zu dick ausfalle, weil dadurch nicht nur die Glühbehandlung verzögert, sondern auch die Durcharbeitung unnötigerweise erschwert wird. Kommen die Mineralien in feiner Pulverform zum Glühen, so soll man jeden starken Zug im Ofen zu vermeiden suchen, damit nicht unter Umständen ein beträchtlicher Teil des Materials in den Rauchfang entführt werde, was neben direktem Verluste auch noch zu fatalen Betriebsstörungen Veranlassung geben kann.

Die Zeitdauer des Glühens eines und desselben Materials bei fortgesetzter Heizung des Ofens wechselt oft nur innerhalb enger Grenzen, doch hängt hierbei viel von der Konstruktion des Ofens selbst und von der Verwendung eines gleichmäßig guten Heizmaterials ab. Bestimmte Anhaltspunkte lassen sich dafür nicht geben. Wenn der Zweck der Kalzination erreicht ist, was man an zeitweilig entnommenen Proben feststellen kann, wird die heiße, unter Umständen glühende Masse durch die Entleerungsöffnungen aus dem Ofen gekrückt und in großen eisernen Kästen oder an besonderen feuersicheren Orten erkalten gelassen. Ist ein plötzliches Abschrecken des Glühgutes mittels kalten Wassers nötig, so geschieht es am besten durch Auskrücken direkt in geeignete, mit Wasser gefüllte eiserne Behälter. Ein Begießen der heißen oder noch glühenden Haufen mit Wasser verbiete man, weil sich dadurch leicht Unglücksfälle ereignen können, auch beim Einwerfen der Masse in Wasser ist aus demselben Grunde größte Vorsicht geboten.

c) Das Mischen der Erdfarben.

Wie bei den künstlichen Mineralfarben, ist oft auch bei den natürlichen ein Vermischen zweier oder mehrerer Sorten zur Erzielung eines bestimmten Farbtons notwendig, ja, es läßt sich behaupten, daß dies Verfahren bei den Erdfarben noch wichtiger ist.

als bei den chemischen Farben. Denn während man bei der Herstellung der letzteren immerhin noch Mittel und Wege zur Verfügung hat, auf die Erzielung eines bestimmten Produktes hinarbeiten zu können, ist man bei den Erdfarben an das eben vorhandene Material gebunden, das, von der Natur selbstverständlich nicht immer in der gleichen Güte und Tönung geboten, aber doch zur Erzeugung einer ganz bestimmten Muster- oder Standsorte dienen muß. Aber nicht allein aus diesem Grunde ist das Vermischen der Erdfarben ein sehr wichtiges Hilfsmittel geworden, auch andere Umstände trugen dazu bei. So ist infolge der bedeutenden Vermehrung der im Handel befindlichen Erdfarbentöne jede Fabrik, wenn sie konkurrenzfähig sein will, vor die Notwendigkeit gestellt, alle vorkommenden Muster in entsprechender Güte und gleichem Aussehen herstellen zu müssen, was, da natürlich nicht allen Fabriken die gleichen Bezugsquellen der Rohmaterialien zur Verfügung stehen, eben nur mit den jeweilig vorhandenen und preiswerten Rohprodukten oder mit fertigen Erdfarben durch Vermischen erreicht werden kann.

Gewöhnlich spielt dabei der Preis eine maßgebende Rolle. Anderseits haben es viele Fabriken im Laufe der Zeit infolge der stets wachsenden Konkurrenz übernommen, alle jene Mischungen, welche früher von den Verbrauchern selbst unmittelbar bei der Verwendung hergestellt wurden, wie Tapeten-, Fußboden-, Fassadenfarben usw. fix und fertig zu liefern, wodurch natürlich die Musterauswahl jeder einzelnen Fabrik immer reichhaltiger wurde. Damit stellte sich aber, um den sich naturgemäß immer mehr vergrößernden Umsatz bewältigen zu können, als nächste Notwendigkeit eine Erweiterung der Betriebsanlage und die Aufstellung leistungsfähigerer Maschinen ein, was wieder zur Erschließung neuer Bezugsquellen und Auffindung neuer Rohprodukte und Darstellungsmethoden führte. Zu letzteren ist hauptsächlich die fabrikmäßige Herstellung der roten Eisenoxydfarben zu rechnen, welche man bislang zum weitaus größeren Teile aus England bezog, heute aber in Deutschland in viel besserer Beschaffenheit und lebhafteren Wirkungen aus dem Rasen- und Brauneisensteinerze in ungeheuren Massen gewinnt. Mit Hilfe dieser neuen Farben und unter Berücksichtigung ihres nunmehr weit billigeren Preises kam man in die Lage, eine große Anzahl neuer Mischfarben für die verschiedensten technischen Zwecke herzustellen, so unter anderen die Fußbodenfarben, Fassaden- und wetterfesten Anstrichfarben usw. Dazu gesellten sich schließlich noch die vielfältigen Mischungen mit den künstlichen Mineralfarben, wie Chromocker, Bronzebraun, Olivgrün usw., oder mit einigen Lacken aus Pflanzenfarbstoffen, wie Schüttgelb, Palmengelb, Ledergelb usw.

Alle die genannten Mischfarben werden durch Vermengen der Bestandteile im trockenen Zustande gewonnen, selten verwendet man

jedoch hierbei die Rohprodukte direkt, sondern der größeren Zuverlässigkeit halber die bereits aus diesen hergestellten und wenigstens einmal gemahlenen Farben. Das Vermischen geschieht entweder auf Kollergängen oder in flachen eisernen Behältern oder großen hölzernen Kästen mit der Schaufel, wobei die Materialien so lange umgearbeitet werden, bis sie dem äußeren Ansehen nach eine gleichmäßig gefärbte Masse bilden, die man dann noch behufs innigerer Mischung in einer großen Kugelmühle weiter verarbeitet, oder durch einen Mahlgang, wenn nötig zu wiederholtenmalen, laufen läßt. Die Mischung kann als eine vollständige angesehen werden, wenn eine Probe des Produktes beim Ausstriche mit dem Horn- oder Stahlspachtel eine einheitlich gefärbte Masse vorstellt, d. h. also, auf der Strichfläche keinen seiner Bestandteile erkennen läßt.

Das Vermischen der einzelnen Erdfarben unter sich oder mit chemischen Farben erfordert eine eingehende Kenntnis ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften, besonders auch ihrer Farbenwirkung und kann daher nur von erfahrenen Fachleuten ausgeführt werden. Da es schon schwierig ist, durch die qualitative Analyse die einzelnen Bestandteile einer solchen Mischung, soweit es sich nicht um solche mit künstlichen Mineralfarben handelt, festzustellen, so versagt natürlich eine quantitative Bestimmung erst recht, und der Fachmann ist daher in den meisten Fällen nur auf seine Erfahrung und sein geübtes Auge angewiesen, wenn er vor die Aufgabe gestellt wird, eine ihm vorliegende Mischung in Qualität, Färbung und Preislage nachzumachen. Infolge der großen Mannigfaltigkeit der im Handel existierenden Erdfarbenmischungen lassen sich allgemein gehaltene Angaben hierfür nicht geben, weshalb es zweckmäßiger erscheint, das darüber Wissenswerte in dem folgenden Sonderteil bei den einzelnen Farbengruppen anzuführen.

Man bezeichnet das Vermischen der Farberden mit anderen Farben gemeinhin mit dem Worte „Schönen" der Erdfarben, eine Bezeichnung, die im Laufe der Zeit den Wert der erhaltenen Mischprodukte in den Augen der Verbraucher ganz zu Unrecht mehr und mehr herabsetzte. Namentlich ist sonderbarerweise noch heute, nicht nur in den Kreisen der Händler und Verbraucher, sondern auch bei den Farbentheoretikern die Ansicht sehr verbreitet, daß in den Farbenfabriken ein Anfärben, d. h. also „Schönen" der Farberden mit Teerfarbstoffen in großem Maßstabe stattfände. Eine derartige Bearbeitung der Erdfarben wird heute ebensowenig vorgenommen wie in der sogenannten „guten alten, d. h. anilinfreien Zeit", aus Gründen, die jedem halbwegs praktisch erfahrenen Farbenfachmann ohne weiteres einleuchten. Hierzu ist in erster Linie der unverhältnismäßig große Unterschied des Preises der Teerfarbstoffe — auch der billigsten — und der heute fast wertlos gewordenen rohen Farberden zu rechnen, der durch die meistens recht bedeutende Deckfähigkeit der letzteren noch um ein gut Teil vergrößert wird. Es

würden darum alle Versuche, das Aussehen der Farberden durch Anfärben mit Teerfarbstoffen wahrnehmbar verbessern zu wollen, nur Produkte ergeben, die ihres hohen Preises wegen überhaupt keinen Absatz finden könnten. Die Verteuerung tritt natürlich noch auffallender bei den schon präparierten Erdfarben, wie Eisenoxydrot, gebrannten Ockersorten usw. oder gar bei den an sich schon sehr dunkel gefärbten Erdfarben, wie z. B. den zahlreichen Umbraarten hervor, welche eine sehr große Menge von Teerfarbstoffen erfordern, bis eine merkliche Verbesserung ihres Aussehens erreicht werden kann. Das gleiche gilt für Zusätze von Mineralfarben und Farblacken[1].

Zweiter Teil.

I. Die weißen Erdfarben.

a) Die natürlichen Baryumverbindungen.

Schwerspat, Baryumsulfat, schwefelsaurer Baryt, schwefelsaures Baryum $BaSO_4$.

Vorkommen. Der Schwerspat findet sich gewöhnlich in mehr oder minder mächtigen Gängen nur in Urgebirgen oder in vulkanischem Gestein. Besonders in Deutschland ist er ein ziemlich verbreitetes Mineral und wird an vielen Orten durch Bergbau gewonnen. So hauptsächlich im hessischen Odenwald bei Neustadt, im Spessartgebirge in der Gegend von Lohr am Main, bei Waldshut im Badischen, in Thüringen bei Königsee usw., wo er mitunter in sehr mächtigen Lagern auftritt. Die Form seines Vorkommens ist sehr verschieden, ebenso wie seine Reinheit. An denselben Orten findet er sich oft in rein weißen, großen rhombisch-kristallinischen Stücken, in demselben Gange aber auch in kleinen, gelblich oder rötlich gefärbten Brocken. Die häufigsten Begleiter der Schwerspatkristalle sind Metallsulfide, namentlich Schwefelblei, seltener Schwefelantimon, Eisen- oder Kupferkiese.

Aufbereitung. Je nach der Art des Vorkommens werden die Schwerspatkristalle behufs technischer Aufarbeitung nach dem bergmännischen Abbau in größere oder kleinere, rein weiße, rötliche oder gelbliche Stücke sortiert und durch Fäusteln von der anhängenden Gangart getrennt. Dies geschieht zumeist dadurch, daß man die einzelnen Sorten in zementierten Behältern, die mit eisernen oder hölzernen, mit einer großen Anzahl von Bohrlöchern versehenen

[1] „Über Mischen und Mischmaschinen“ siehe auch „Farbe und Lack“. 1921.

Böden ausgestattet sind, einem ununterbrochen starken Wasserstrahle aussetzt, wobei die Stücke mittels großer eiserner Krücken fortwährend umgearbeitet und auf diese Weise von der anhängenden Gangart, erdigen oder tonigen Bestandteilen befreit werden. Die gewaschenen Stücke werden alsdann im Freien oder auf den Seite 114 beschriebenen Trockendielen getrocknet und danach, wenn nötig einer nochmaligen Sortierung, diesmal vornehmlich nach der Färbung, unterzogen.

Die so gereinigten Kristalle gelangen nun zwecks Vorzerkleinerung auf die Brechmaschine, oder wenn sie schon genügend fein sind, direkt auf den Kollergang und von da mittels Transporteuren auf die Mahlgänge. Da eine doppelte oder gar einfache Mahlung des Schwerspatpulvers in den seltensten Fällen den technischen Anforderungen genügt, so nimmt man gewöhnlich eine dreifache, häufig sogar eine vierfache Mahlung vor, und zwar so, daß das den ersten Mahlgang verlassende Mahlgut mittels des Transporteurs auf den zweiten, von diesem auf den dritten und von hier auf einen vierten befördert wird. Beim Verlassen des letzten Mahlganges ist dann gewöhnlich das Schwerspatpülver von einer solchen Feinheit, daß es, zwischen den Fingern zerrieben, vollkommen unfühlbar ist. Um eine möglichst große Tagesleistung zu erzielen, müssen die Steine der Mahlgänge in den Schwerspatmühlen von ansehnlichem Durchmesser und, der Härte des Mahlgutes entsprechend, von bestem Material sein. Hierbei haben sich die französischen Steine, infolge ihrer verhältnismäßig geringen Abnützung, am vorzüglichsten bewährt, so daß sie gegenwärtig in allen Schwerspatmühlen wohl ausschließlich zur Verwendung gelangen.

Da auch die reinsten Schwerspatkristalle nach der sorgfältigsten Feinmahlung niemals ein rein weißes Pulver bilden, sondern stets einen Stich ins Gelbliche oder Rötliche zeigen, so suchen die meisten Fabrikanten eine „Tötung“ dieser Fehlfärbung durch einen gewissen Zusatz von Ultramarinblau, der während des Zerkleinerns auf dem Kollergange erfolgt, herbeizuführen, ein Verfahren, das, obgleich einer absichtlichen Täuschung scheinbar gleichkommend, nicht beanstandet wird.

Der gemahlene Schwerspat kommt, je nach der Feinheit des Pulvers oder dessen Färbung, in sehr verschiedenen Sorten in den Handel. Die reinsten und feinstgemahlenen führen den Namen Blüten- oder Floraspat, während die mehr oder weniger gefärbten und mit Rücksicht auf ihre etwas gröbere Mahlung mit Schwerspat I und II, rötlich oder gelblich, bezeichnet werden. Der Versand geschieht in Fässern bis zu 500 kg oder in Säcken von 50 kg Gewicht.

Eigenschaften. Der Schwerspat des Handels bildet ein geruch- und geschmackloses, schweres weißes Pulver, dessen spezifisches Gewicht, je nach der Reinheit des Produktes, zwischen 3,9

und 4,53 schwankt. Wegen seiner äußerst geringen Deckkraft kann das Schwerspatpulver, selbst in der denkbar feinsten Vermahlung, allein als Farbe keine Verwendung finden. In Wasser und verdünnten Säuren ist der Schwerspat vollkommen unlöslich, konzentrierte Schwefelsäure nimmt, besonders beim Erhitzen, allerdings bis zu 3 % davon auf, beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich jedoch der gelöste Anteil in unveränderter Form und Menge wieder aus. Beim Glühen erleidet der Schwerspat keine Veränderung, gibt aber beim Erhitzen mit einem Drittel seines Gewichts Kohle seinen Sauerstoff an diese ab und reduziert sich dabei zu Schwefelbaryum. Als natürliche Verunreinigung führt der Schwerspat fast immer größere oder geringere Mengen von schwefelsaurem und kohlensaurem Kalk, seltener kohlensaurem Baryt und Schwefelmetalle. Einem gewissen Gehalte an Eisenoxyd verdanken die geringeren Spatsorten ihre rötliche oder gelbliche Färbung; durch Kochen in verdünnten Säuren und nachheriges Auswaschen kann man diesen Übelstand beseitigen. Obgleich man nach diesem Verfahren, dessen Durchführung in der Technik keine Schwierigkeiten bietet, tadellos weißen Schwerspat auch aus geringen Sorten erhalten kann, macht man in der Praxis davon doch nur äußerst selten Gebrauch, wohl nur deshalb, weil der niedrige Handelswert des Schwerspates eine solche Behandlung ausschließt, und die ihm eigenen Verunreinigungen den meisten Zwecken seiner Verwendung nicht hinderlich sind. Durch Glühen mit kohlensauren Alkalien geht der schwefelsaure Baryt in kohlensauren über: $BaSO_4 + Na_2CO_3 = Na_2SO_4 + BaCO_3$; weniger vollständig erfolgt diese Umsetzung durch Kochen mit Lösungen kohlensaurer Alkalien.

Verwendung und Prüfung.

Je reiner weiß und feiner gemahlen das Schwerspatpulver ist, um so wertvoller und geschätzter ist das Produkt für die meisten Zwecke seiner Verwendung. Außer als Ausgangsmaterial zur fabrikmäßigen Herstellung der Baryumpräparate, wird der Schwerspat in ungeheuren Mengen und in den unterschiedlichsten Sorten als Substrat und Zusatzmittel in der Mineral- und Farblackfabrikation verwendet. Als Malerfarbe für sich ist er, wie schon bemerkt, nicht verwendbar, da er in Wasser wenig, in Firnis jedoch überhaupt nicht deckt, aber gerade diese Eigenschaft macht ihn als Zusatzmittel zu gut deckenden Farben besonders wertvoll, wobei sein vollkommen indifferentes Verhalten gegen andere chemische Verbindungen noch besonders ins Gewicht fällt. Das Versetzen der künstlichen Mineralfarben oder der Farblacke mit Schwerspat darf durchaus nicht ohne weiteres als Verfälschung angesehen werden, da einerseits die betreffenden Produkte von den Fabrikanten im Interesse des Verbrauchers zu entsprechend billigen Preisen verkauft werden, anderseits die meisten Farben, und unter diesen besonders sehr viel Farblacke, ohne diesen Zusatz überhaupt technisch unverwendbar wären. So

könnten z. B. die durch ihre ungemein hohe Deckfähigkeit ausgezeichneten Chromgelbe, sowie ihre Mischprodukte mit dem ebenfalls sehr gut deckenden Berlinerblau, die sogenannten Chromgrüne, als Anstrichfarben gar keine Verwendung finden, da sie weder gleichmäßige, noch auch in einzelnen Fällen schöne Anstriche liefern würden, wenn nicht ein bestimmter Zusatz von Schwerspat ihren Farbton aufhellen und ihre Streichfähigkeit günstig beeinflussen würde. Dasselbe ist mit den meisten Farblacken der Fall, deren Feuer erst durch einen gewissen Zusatz weißer Substrate (für gewöhnliche Sorten eben der natürliche Schwerspat) derartig gehoben wird, daß sie den Zwecken ihrer Verwendung entsprechen können. Dabei kommt die geringe Deckfähigkeit des Schwerspates besonders zu statten, denn die Tönungen der Farblacke werden durch seinen Zusatz, wie gewünscht aufgehellt, ihre eigene Deckkraft dadurch aber nicht wesentlich beeinflußt, vorausgesetzt natürlich, daß die Menge des Zusatzes eine nicht zu große ist.

Was die Feinheit und Färbung der in der Farbenfabrikation brauchbaren Schwerspatsorten anbelangt, so richtet sich diese nach den Eigenschaften und dem Handelswerte der betreffenden Farben selbst. Es ist klar, daß man zu sehr hellen und leuchtenden, oder gar weißen Mineralfarben als Zusatzmittel nur reinweiße Schwerspatsorten gebrauchen darf, während dagegen bei sehr satten, roten oder dunklen gelben der Verwendung von rötlich oder gelblich gefärbten Schwerspatsorten gewöhnlich nichts im Wege steht. Dasselbe gilt auch bei den Farblacken; hier wäre nur noch zu bemerken, daß besonders die lebhaft grünen Lacke durch selbst sehr gering rötlich gefärbten Schwerspat ungünstig in der Färbung beeinflußt werden können.

Bemerkenswert ist auch das Verhalten des Schwerspates bei seinem Verreiben mit anderen Farben in Firnis. Da nämlich der Schwerspat, um die Konsistenz der gewöhnlichen Ölfarben zu erhalten, nur etwa 8 % Firnis aufnimmt, so werden auch diejenigen Farben, welche zur Erreichung derselben Konsistenz große Mengen, unter diesen einige bis zu 50 % ihres Gewichtes, beanspruchen, bei ihrem Zerreiben mit Schwerspat eine weit geringere Quantität an Firnis bedürfen, und dadurch als fertig angeriebene Farben ihrem Herstellungspreise nach oft bedeutend billiger zu stehen kommen. Von diesem günstigen Umstande macht man in der Praxis auch den weitestgehenden Gebrauch. Während bei den trockenen Farben ein allzu großer Zusatz von Schwerspat sich leicht durch mattes Aussehen bemerkbar macht, wird dieser Nachteil durch die satte Wirkung des Firnisses wieder aufgehoben, weshalb dem Versetzen der Ölfarben mit Schwerspat so weite Grenzen gezogen sind, daß hier schon eher von einer absichtlichen Verfälschung die Rede sein könnte. Die völlige Unempfindlichkeit des Baryumsulfates gegen alle Reagentien erleichtert dessen Nachweis und gestattet damit eine wirksame Kontrolle.

Die Prüfung des Schwerspates hat sich, außer auf die Feinheit des Pulvers, die man leicht durch Ausstreichen mit einem Horn- oder Stahlspachtel feststellen kann, hauptsächlich auf den Nachweis von schwefelsaurem oder kohlensaurem Kalk, dann auch von Baryumcarbonat und Eisenoxyd zu erstrecken; seltener wird man eine Untersuchung auf Ultramarinzusatz oder auf einen Gehalt von natürlich beigemischten Schwefelmetallen vornehmen.

Der Gehalt an reinem Baryumsulfat wird durch Kochen einer gewogenen Probe mit Salzsäure, Filtrieren, Auswaschen, Trocknen und Wägen des Rückstandes nach anhaltendem Glühen ermittelt.

Zum qualitativen Nachweis der obengenannten Verunreinigungen versetzt man eine Probe des Filtrates mit Chlorbaryum. Die Entstehung eines weißen Niederschlages deutet auf die Gegenwart von Schwefelsäure, in den meisten Fällen auf Calciumsulfat (Gips).

Einen anderen Teil des Filtrates säuert man mit einigen Tropfen reiner Salpetersäure an und fügt einen Tropfen einer Lösung von Ferrocyankalium zu; entsteht ein blauer Niederschlag, so zeigt dieser das Vorhandensein von Eisenoxyd an.

Macht sich beim Behandeln des fraglichen Schwerspates mit Salzsäure ein Aufbrausen bemerkbar, so läßt dieses auf die Gegenwart von Calcium- oder Baryumcarbonat schließen. Versetzt man eine Probe des Filtrates mit Schwefelsäure und erhält einen weißen Niederschlag, so deutet dieser auf das Vorhandensein von kohlensaurem Baryt (Witherit), entsteht jedoch kein Niederschlag mit Schwefelsäure, trotzdem vorher ein deutliches Aufbrausen beobachtet wurde, so kann man mit Sicherheit diese Erscheinung als von einem Gehalte an Calciumcarbonat (Kreide) herrührend annehmen. Eine Beimischung von Ultramarinblau läßt sich meistens schon mit bloßem Auge, sicher aber mit der Lupe an der eigentümlichen Färbung des Spates erkennen. In zweifelhaften Fällen ist die Gegenwart von Ultramarinblau bewiesen, wenn eine Probe des Schwerspates beim Erwärmen mit konzentrierter Alaun- oder Tonerdesulfatlösung einen deutlichen Geruch nach Schwefelwasserstoff zeigt. Tritt dieser mit den genannten Salzlösungen nicht auf, wohl aber mit verdünnten Mineralsäuren, so deutet diese Erscheinung auf die Anwesenheit von natürlich beigemischten Metallsulfiden.

Die quantitative Bestimmung der genannten Verunreinigungen läßt sich, falls man ein Interesse daran hat, ohne Schwierigkeiten auf dem üblichen Wege der Gewichtsanalyse ausführen, da sie infolge der Unlöslichkeit des Baryumsulfates leicht von diesem getrennt werden können.

Zum Schlusse sei hier noch einer praktischen Prüfung des Schwerspatpulvers Erwähnung getan, die einen ziemlich sicheren Rückschluß auf die Eigenart des Rohspates, seine Färbung, und bei

einiger Übung auch auf seine Beimischungen und die Feinheit seiner Mahlung zuläßt. Die Probe gründet sich auf das Verhalten des Schwerspates gegen Terpentinöl. Breitet man eine geringe Menge gemahlenen Schwerspates auf einer Glastafel aus und befeuchtet ihn mit einigen Tropfen Terpentinöl, so entsteht, wenn der Spat vollkommen rein war, eine farblose, durchscheinende Masse, enthält er jedoch auch nur geringe Beimischungen rötlichen, gelblichen oder grauen Spates, die sich in der trockenen Handelsware gar nicht erkennen lassen, so treten nach dem Befeuchten mit Terpentinöl sehr deutlich die entsprechenden Färbungen hervor, um so deutlicher natürlich, je größer die Menge der Beimischungen ist. Manche Fachleute haben nach dieser einfachen Methode eine solche Sicherheit in der Beurteilung erlangt, daß sie einer analytischen Untersuchung meist nicht bedürfen. Zugleich läßt sich nach diesem einfachen Verfahren meist auch die Feinheit der Mahlung ziemlich sicher erkennen.

Witherit, Baryumcarbonat, kohlensaures Baryum, kohlensaurer Baryt, $BaCO_3$.

Der Witherit kommt, außer an einzelnen Orten Deutschlands, in sehr bedeutenden Mengen nur in England vor und wird fast ausschließlich von dort bezogen. Sein Vorkommen sowohl, wie seine bergmännische Gewinnung sind denen des Schwerspates sehr ähnlich, und auch seine natürlichen Beimischungen, namentlich Metallsulfide, sind die gleichen, nur daß sie gewöhnlich in größeren Mengen auftreten und zuweilen noch durch die Anwesenheit von Arsensulfiden eine Vermehrung erfahren. Der Witherit tritt vorwiegend in den Formen des rhombischen Systems auf, ist zwar von geringerer Härte, aber von bedeutend größerer spezifischer Schwere (spezifisches Gewicht 6,8 bis 7,9), als der natürliche schwefelsaure Baryt und wird höchst selten in so feiner Mahlung wie dieser geliefert. Wegen seiner unreinen Färbung, äußerst geringen Deckkraft und seiner giftigen Eigenschaften ist er als Farbmaterial nicht verwendbar und dient daher nur als Ausgangsmaterial zur fabrikmäßigen Herstellung der meisten Baryumpräparate, wobei seine leichte Löslichkeit in Salzsäure (s. Blanc fixe) besonders zustatten kommt. Die Färbung des zerkleinerten Witherits, wie er im Handel vorkommt, ist selten eine rein weiße, zeigt vielmehr stets einen mehr oder weniger kräftigen Stich ins Gelbliche, Grünliche oder Schmutziggraue. Bei sehr hohen Temperaturen schmilzt der Witherit, ohne dabei eine Zersetzung zu erleiden.

b) Die in der Natur vorkommenden Calciumverbindungen.

Gips, Calciumsulfat, schwefelsaures Calcium, Leichtspat, Lenzin, Federspat, $CaSO_4 + 2\,H_2O$, Annalin.

Vorkommen. Der Gips gehört zu den verbreitetsten Mineralien und bildet, teils für sich, teils mit wasserfreiem Calciumsulfat

nicht nur gewaltige Lager und Stöcke, sondern zuweilen ganze Gebirgsmassen. Seinem Vorkommen nach haben wir zwischen zwei Hauptformen zu unterscheiden, nämlich dem als eigentlichen Gips benannten Mineral, das mit 2 Mol. Kristallwasser vorwiegend in Formen des monoklinen Systems kristallisiert, und der wasserfreien Verbindung, deren Kristalle dem rhombischen Systeme angehören, und die als Mineral unter dem Namen Anhydrit bekannt sind.

Der Gips bildet im unreineren, dichteren Zustande als Gipsstein mächtige Gebirgslager, im körnig kristallinischen Zustande führt er den Namen Alabaster, in plattenförmigen Massen mit blätterigem Gefüge heißt er Marienglas oder Fraueneis, in stängeligen und faserigen Massen Fasergips oder Federweiß. Außerdem findet er sich als Polyhalit in den Steinsalzlagern von Staßfurt, Berchtesgaden, Ischl u. a. in Verbindung mit Kalium- und Magnesiumsulfat. Am reinsten kommt der Gips in der Muschelkalk-, Keuper- und Zechsteinformation — hier jedoch auch häufig in Lagern und Stöcken von rötlichem und grauem Aussehen, — in weniger reiner Beschaffenheit im Lias vor. In Deutschland tritt er in großen Lagern in Thüringen (Frankenhausen, Königsee), in Franken und Württemberg auf, bei Osterode am Harz sogar in ganzen Gebirgsmassen. Der rein weiße, gemahlene, wasserhaltige Gips führt im Handel, je nach der Feinheit seiner Mahlung, den Namen Leichtspat, Lenzin, Federweiß. Annalin ist geglühter gemahlener Gips.

Eigenschaften. Der Gips enthält 2 Mol. Kristallwasser und besitzt sonach die Formel $CaSO_4 + 2\,H_2O$. Er tritt in großen monoklinen Kristallen auf, die oft Zwillinge bilden und dann die eigentümliche Schwalbenschwanzform zeigen. Zuweilen sind die Kristalle sehr vollkommen ausgebildet, besitzen jedoch nur eine geringe Härte und sind meistens etwas biegsam.

In Wasser ist der Gips nur schwierig löslich, in heißem weniger als in kaltem. Sein Löslichkeitsmaximum liegt bei 35° C. 1000 Teile Wasser lösen bei 0° C. kaum 2 Teile, bei 14° C. dagegen 2,8 Teile Gips auf, bei Gegenwart von Chlorammonium (Salmiak) wird jedoch seine Löslichkeit auffallend erhöht. Wird der kristallisierte Gips fortgesetzt auf 90° C. erhitzt, so verliert er etwa 15% Wasser, und bei steigender Temperatur bis zu 170° C. den Rest — der Gips wird wasserfrei[1]. Erhitzt man eine gesättigte Gipslösung in einem geschlossenen Rohre auf 130—150° C., so scheiden sich Kristalle von $2\,CaSO_4 + H_2O$ ab, welche aber unter 130° C. leicht wieder Wasser aufnehmen. Der Kesselstein der Dampfkessel ist im wesentlichen diese Verbindung. Der seines Wassers ganz oder zum größten Teile

[1] Nach Le Chatelier geht Gips bei 120 bis 130° C. in die Verbindung $2\,CaSO_4 + H_2O$ über und wird bei 160—170° C. vollkommen wasserfrei.

beraubte Gips, der sogenannte gebrannte Gips, besitzt die Fähigkeit, beim Befeuchten die durch Erhitzen verloren gegangenen 2 Mol. Wasser wieder aufzunehmen und dabei allmählich zu einer festen Masse zu erstarren. Auf diesem Verhalten beruht die Anwendung des gebrannten Gipses zum Gießen und Formen und als Mörtel. Der über 200° C. erhitzte Gips heißt totgebrannt, weil er entweder überhaupt die Fähigkeit, sein Kristallwasser wieder aufzunehmen, verloren hat, oder aber in diesem Zustande mit Wasser erst nach längerer Zeit wieder feste Massen bildet. Der Gips besitzt das spezifische Gewicht 2,33.

Aufbereitung. Während man früher bei der Aufbereitung des Gipses für die verschiedenen Zwecke der Industrie meist sehr umständlich und unsachgemäß verfuhr, geschieht in den neueren Anlagen die Vermahlung der Gipsmineralien ganz in derselben Weise, wie es gelegentlich der Beschreibung über die Zerkleinerung des natürlichen Baryumsulfates angegeben wurde. Da der Leichtspat im Handel dem Preise nach nur etwa halb so hoch wie der Schwerspat steht, außerdem aber auch ein weit geringeres spezifisches Gewicht besitzt als dieser, so ist bei seiner Zerkleinerung noch mehr als dort das Augenmerk auf die Erzielung einer möglichst großen Tagesproduktion zu richten, wobei allerdings die größere Weichheit der Rohprodukte ein günstiges Moment insofern bildet, als eine wiederholte Mahlung, wie dies beim Pulverisieren des Schwerspates unerläßlich ist, in den meisten Fällen nicht stattzufinden braucht. Hierzu tritt noch zuweilen der günstige Umstand, daß die Feinheit des Mahlgutes für viele technische Zwecke, wie z. B. bei der Vermischung des Ultramarinblaus mit Leichtspat, eine geringere sein kann, als sie gewöhnlich bei der Verwendung des Schwerspates beansprucht werden muß. Daraus läßt sich leicht folgern, daß die Vermahlung des Leichtspates wenig Schwierigkeiten bietet und im allgemeinen, trotz der Erfordernis einer großen Tagesleistung, weniger umfangreicher Einrichtungen und weniger kostspieliger und umständlicher Maschinenanlagen und Apparate bedarf, wie die meisten anderen natürlichen Mineralfarben. So läßt sich gewöhnlich schon die Vorzerkleinerung der Rohmaterialien in ausreichender Weise auf den Kollergängen bewerkstelligen, wodurch die Verwendung der schweren, bedeutende Betriebskraft erfordernden Brechmaschinen umgangen werden kann. Aber auch die nachfolgende Feinmahlung, die auch hier ausschließlich auf Mahlgängen vorgenommen wird, gestaltet sich insofern viel einfacher, als infolge der Weichheit der Mineralien und der lockeren Beschaffenheit des Mahlgutes ein scharfes Anziehen der Mühlsteine nicht erforderlich ist, wodurch natürlicherweise die Leistungsfähigkeit der Mahlgänge eine höhere ist und an Betriebskraft bedeutend gespart wird. Von dem ehemals so beliebten Naßmahlen des Leichtspates, das sich durch das nachfolgende Trocknen des Mahlgutes als nicht wirtschaftlich erwies, außerdem

aber auch kein hervorragend feineres und weißeres Produkt lieferte, ist man in neuerer Zeit ganz abgekommen, so daß die jetzigen Gipsmahlwerke nur auf Trockenmahlung eingerichtet werden, wobei zumeist nicht einmal Einrichtungen zum Sichten des Mahlgutes vorgesehen sind. Abgesehen davon, daß der Leichtspat infolge seiner natürlichen Beschaffenheit dem Sichten mitunter ganz bedeutende Schwierigkeiten entgegensetzt, ist es gewöhnlich für seine Verwendung auch ganz überflüssig, und wird wohl nur dann vorgenommen, wenn die Bezieher dies zu gewissen Zwecken besonders verlangen.

Die Herstellung des gebrannten Gipses wurde ehedem ebenfalls in mitunter sehr unzweckmäßiger Weise vorgenommen, als man häufig die zu brennenden Gipssteine mit Brennstoff durchschichtete, wodurch eine, wenn auch nur oberflächliche Reduktion des Calciumsulfates zu Schwefelcalcium ($CaSO_4 + 4C = CaS + 4CO$) stattfand, dessen Gegenwart für manche Zwecke die Verwendung des erhaltenen Produktes gänzlich ausschloß.

Das Brennen des Gipssteines geschieht in den Gipsbrennöfen. Der einfache, noch heute oft verwendete Gipsofen besteht aus vier starken Mauern, welche oben mit einem flachen Gewölbe, in dem einige Abzugskanäle angebracht werden, überspannt sind. In zwei einander gegenüberliegenden Mauern befinden sich die zum Feuern dienenden Schürlöcher. In dem Ofenraume baut man nun die größeren Gipssteine zunächst zu kleinen Gewölben, den sogenannten Feuergassen, auf, schüttet darauf den übrigen Gips und unterhält in den Schürlöchern ein angemessen starkes Holzfeuer. Während des Brennens werden die zum Beschicken und Entleeren des Ofens vorhandenen Öffnungen geschlossen gehalten.

Der von Scanegatty zum Brennen des Gipssteines empfohlene Ofen hat sowohl in bezug auf seine Bauart als auch seine Wirkungsweise und Bedienung große Ähnlichkeit mit dem in Fig. 55 abgebildeten Schachtofen für den Ultramarinrohbrand. Auch hier ist der innere Raum des Ofens in der Höhe von etwa 0,4—0,5 m über dem Boden durch ein flaches, mit Abzugskanälen versehenes Gewölbe in zwei ungleich große Hälften geteilt. In die obere größere Abteilung wird der zu brennende Gips sowohl durch eine seitlich angebrachte Tür, als auch durch eine im oberen Gewölbe befindliche Mundöffnung (die sich an der Stelle des in Fig. 55 gezeichneten Schornsteines befindet) eingesetzt. Die untere und kleinere Abteilung steht mit der vor dem Ofen gelegenen Feuerungsstelle, die für Koks- und Steinkohlenfeuerung mit Rost und Aschenfall eingerichtet ist, in direkter Verbindung. Infolge des Zuges von unten nach oben tritt die Flamme zunächst in das untere Gewölbe, schlägt durch die zahlreichen Öffnungen in den Brennraum und durchstreicht diesen nach allen Richtungen, wonach die verbrauchten Heizgase durch die erwähnte Mundöffnung entweichen. Der sich bei Beginn der Heizung in an-

sehnlicher Menge entwickelnde Wasserdampf entweicht durch eine Anzahl im oberen Gewölbe angebrachter senkrechter Kanäle.

Beim Schachtofen von Riva wird die Brennluft mittels Gebläses durch unter dem Ofen in Abteilungen neben- und übereinander angeordnete Heizkammern und durch Kanäle und seitliche Schlitze in den Ofenschacht eingeblasen, an dessen unteres Ende sich ein zum Ausziehen des gebrannten Gipses dienendes schräges Rohr anschließt[1].

Außer den genannten Bauweisen von Gipsbrennöfen sind noch zahlreiche andere, unter diesen auch solche mit beweglichen Wagen, im Gebrauch, deren eingehendere Beschreibung hier jedoch zu weit führen würde.

Der durch das Brennen gewonnene Gips wird in derselben Weise wie der Rohgips auf Mahlgängen zu einem den jeweiligen Verwendungszwecken entsprechend feinen Pulver vermahlen.

Für viele Zwecke eignet sich jedoch der nach den beschriebenen Verfahren durch direktes Brennen des Gipssteines erhaltene gebrannte Gips nicht. Behufs Gewinnung feinerer Gipssorten erhitzt man bereits gemahlenen, reinweißen, wasserhaltigen Gips (Leichtspat) in großen, offenen, eisernen Schalen, die mit einem Rührwerke ausgestattet sind, auf 170° C., wobei das Wasser unter starkem Aufwallen des Gipspulvers entweicht. Natürlich ist dann eine nochmalige nachfolgende Mahlung des so erhaltenen gebrannten Gipses überflüssig.

Verwendung. Der Gips kann wegen seiner schlechten Deckkraft und geringen Beständigkeit für sich allein nicht als eigentliche Farbe angesehen werden, wohl aber spielt er in der Farbenfabrikation als geeignetes Zusatz- und Verbilligungsmittel eine ziemlich bedeutende Rolle. Eine große Anzahl künstlicher Mineralfarben sowohl, als auch Erdfarben und Farblacke erfahren durch Zumischen von Leichtspat, Lenzin usw., ohne daß ihre Färbung oder ihre übrigen Eigenschaften dadurch besonders nachteilig beeinflußt würden, eine wesentliche Verbilligung. Hierher gehören vor allem die Bleichromate, die verschiedenen Ultramarinblausorten, Bremerblau, Kupferarsengrüne, zuweilen auch Chromgrüne usw., deren Verschneiden mit Leichtspat bei den betreffenden Abhandlungen dieses Buches näher beschrieben wird. Aber auch viele Erdfarben und unter diesen besonders die roten und gelben Eisenoxydfarben, die braunen Manganoxydfarben, ja selbst die verschiedenen Rußfarben, werden zur Anpassung ihres Handelswertes mitunter, je nach der Aufnahmefähigkeit oder Deckkraft der betreffenden Produkte, mit ganz erheblichen Mengen von Leichtspat versetzt. Von einer Verfälschung kann auch in diesem Falle nicht immer die Rede sein, da manche der versetzten Farben schon von vornherein durch ihren billigen

[1] Näheres siehe Chemische Technologie von Dr. F. Fischer, Jahrg. 1889.

Preis die Vermutung, daß man es mit reinen Produkten zu tun habe, nicht aufkommen lassen, und anderseits die Fabrikanten in ihrem eigenen Interesse einen Zusatz von Gips natürlich da vermeiden, wo er der Verwendung der betreffenden Farben, z. B. im Lithographie- und Tapetendruck, bei der Buntpapierfabrikation usw. direkt hinderlich wäre.

Der in der Farbenfabrikation verwendete Gips ist stets das durch Vermahlen des natürlichen Gipssteines gewonnene Pulver, niemals aber gebrannter Gips, der durch Behandeln mit Wasser, nachfolgendem Trocknen und Mahlen wieder in die wasserhaltige Modifikation übergeführt wurde. Je nach der Abtönung der damit zu versetzenden Farben muß oder kann die Färbung des Leichtspates eine rein weiße, gelbliche, rötliche oder graue sein, alle diese Tonabstufungen sind in den Farbenfabriken zu finden, wenn auch natürlich die rein weißen Sorten in den meisten Fällen vorzuziehen sind. Mit wenigen Ausnahmen ist jedoch eine möglichst feine Mahlung des zum Versetzen der besseren Farben dienenden Leichtspats unbedingtes Erfordernis, hauptsächlich auch dann, wenn die Mischungen durch Fällen der färbenden Substanzen aus ihren Lösungen direkt auf Leichtspat erfolgen müssen. Würde man hier gröber gemahlene Gipssorten verwenden, so erhielte man allerdings satter aussehende Farben, die jedoch nach dem Trocknen die fatale Eigenschaft zeigen, beim Ausstreichen mit dem Spatel durch das nachträglich erfolgende Zerdrücken der Leichtspatkörnchen weiße Striche zu geben.

Untersuchung. Außer der Beurteilung seiner Färbung und Mahlung unterliegt der Gips zu Zwecken der Farbenfabrikation keiner praktischen oder gar analytischen Untersuchung.

Obgleich die übrigen Verwendungsarten des rohen und gebrannten Gipses nicht eigentlich hierher gehören, so seien der Vollständigkeit halber die wichtigsten einer, wenn auch gedrängten, Betrachtung unterzogen.

Ungebrannter Gips wird zuweilen als Baustein angewendet, löst sich aber mit der Zeit durch Regen auf. Der dichte, feinkörnige Alabaster wird zu Bildhauerarbeiten u. dgl. verwendet. Gemahlener Rohgips dient als Düngemittel, vorzüglich zum Bestreuen der Wiesen und Kleefelder.

Der gebrannte Gips findet seine vorzüglichste Anwendung zu Stuck, Dielen, Figuren- und Ornamentenguß, zu Verbänden, Mörtel, Zement usw. Bei Anwendung des entwässerten Gipses zum Gießen und zu Abdrücken bei der Vervielfältigung von Gegenständen verwendet man einen dünnen Brei aus 1 Teil gebranntem Gips und 2—2,5 Teilen Wasser. Durch die entstehenden Gipskristalle ($CaSO_4 + 2\ H_2O$) wird das übrige Wasser mechanisch eingeschlossen und verdunstet beim Austrocknen der Gegenstände zum größten Teile wieder, wodurch die letzteren das bekannte poröse Aussehen erhalten. Das Erhärten des Gipses erfolgt bei dem gut-

gebrannten Produkte gewöhnlich in 1—2 Minuten und unter mäßiger Erwärmung. Um das Erhärten (in der Praxis wohl auch „Binden" genannt) zu verzögern, gibt man Leim zu, welcher außerdem dem Gips eine größere Härte und ein marmorähnliches Aussehen erteilt. Den so gemischten Gips verwendet man hauptsächlich zu architektonischen Verzierungen, Ornamenten usw., wobei man durch Zumischen von Farben, wie Colcothar, Ruß, Indigo, Erdfarben usw. die mannigfaltigsten Effekte hervorrufen kann. Zur Herstellung des Alaungipses (plâtre aluné, französischer Stuck, Marmorzement) werden Gipsgegenstände in eine warme Lösung von 600 g Alaun in 3000 g Wasser getaucht, nach 15—30 Minuten herausgenommen und über den erkalteten Gegenstand Alaunlösung geschüttet, so daß er sich mit einer Kristallschicht überzieht. Dieses Verfahren wurde dahin vereinfacht, daß man gepulverten Gips mit Alaunlösung anrührt und dann nach dem Trocknen zum zweiten Male brennt. Der so erhaltene Alaungips erstarrt nach dem Mahlen so leicht wie gewöhnlicher Gips. Die Härte des Produktes tritt erst dann hervor, wenn man das Pulver mit Alaunlösung anmacht. — Durch Borax gehärteter Gips ist der bekannte Parianzement.

Calciumcarbonat, kohlensaures Calcium, kohlensaurer Kalk, $CaCO_3$.

Vorkommen. Im reinen Zustande findet sich der kohlensaure Kalk im Mineralreiche als Kalkspat und Aragonit zumeist in wohlausgebildeten Kristallen, welche zwei verschiedenen Kristallsystemen angehören.

Der Kalkspat oder Calzit kristallisiert im hexagonalen Systeme, und zwar gehören seine Grundformen dem Rhomboeder und Skalenoeder oder auch dem hexagonalen Prisma, selten der Pyramide an. Die Zahl sämtlicher Formen und Kombinationen ist sehr groß und beträgt über 200. Der Kalkspat findet sich im Spessart und Odenwald, in der Gegend von Heidelberg, in der Oberpfalz bei Rettwitz, in Schweden bei Marmorbrücket und Motala in großen Massen, in geringeren Mengen auch in Schlesien und vielen anderen Orten. In Island bei Rödefjord findet sich eine Varietät des Kalkspates, der sogenannte isländische Doppelspat, welcher ausgezeichnete, vollkommen durchsichtige und gewöhnlich farblose rhomboedrische Kristalle bildet, die zu optischen Zwecken verwendet werden. Unter der allgemeinen Bezeichnung Kalkspat versteht man überhaupt die frei auskristallisierten oder doch deutlich individualisierten Varietäten des kohlensauren Kalkes, während die gleichfalls sehr zahlreichen und höchst wichtigen Formen mit kristallinisch faseriger, schaliger und körnig bis dichter Textur als Kalkstein, Marmor, Schieferspat, Faserkalk usw. unterschieden werden. Wenn Bergwässer, welche doppeltkohlensauren Kalk gelöst enthalten, durch die Decke von natürlichen Höhlungen sickern, so

schlägt sich durch das allmähliche Verdunsten der Kohlensäure und des Wassers der neutrale kohlensaure Kalk nieder, und es entstehen die Tropfsteine, die oft die wunderbarsten Formen und Gestalten bilden. Ähnlich entstehen Kalktuff und Kalksinter.

Kreide und Bergmilch sind erdige amorphe oder kryptokristallinische, leicht zerreibliche Varietäten des kohlensauren Kalkes.

Der Aragonit kristallisiert in Formen des rhombischen Systems, bildet aber auch stengelige, ferner parallel- und radialfaserige Aggregate, zu welch letzteren namentlich die Erbsensteine zu zählen sind. Krusten- und stalaktitenartige Gebilde sind der Sprudelstein und die Eisenblüte.

Von den genannten Mineralien, die ihrer Zusammensetzung nach alle Calciumcarbonat sind, kommen für die Farbentechnik nur die Kreide, der gewöhnliche Kalkstein und der Kalkspat im engeren Sinne in Betracht.

1. Kreide. Wiener-, Maler-, Spanisch-, Marmor-, Pariserweiß, Schlämmkreide, Champagner-, Kölner-, Bologneser-Pariserkreide, Blanc de Briançon, -de Meudon, -de Rouen, -de Troyes, -de Paris, -d'Orléans, Blanc minéral, Craie.

Vorkommen. Die Kreide ist ein wesentlicher Bestandteil der sogenannten Kreideformation, die an vielen Orten der Erde in mächtiger Ausdehnung zu Tage tritt. In Europa findet sich die Kreide in gewaltigen Ablagerungen an der englischen Küste, auf den dänischen Inseln, in Schweden, auf Rügen, Usedom und Wollin, in der Champagne und an vielen anderen Stellen. Zuweilen geht sie in dichten Kalkstein, Pläner- oder Kreidekalk genannt, über, oder bildet steinige Massen, welche namentlich unregelmäßige Feuersteinknollen einschließen, die ihrerseits wieder versteinerte Muscheln, Mollusken, Schwefelkiese umhüllen. Die rohe Kreide ist in der Regel durch größere oder geringere Mengen von Tonarten, durch Eisen- und Manganoxyd und zuweilen durch wechselnde Mengen organischer Substanzen verunreinigt und wird vorwiegend an den Küsten der obengenannten Orte durch Tagebau gewonnen.

Aufbereitung. Je nach den klimatischen Verhältnissen der Orte ihres Vorkommens, ist die Aufbereitung der Rohkreide zu den vielseitigen Zwecken ihrer Verwendung eine verschiedene. In den nördlichen, an atmosphärischen Niederschlägen reichen Gegenden schichtet man die durch den Abbau gewonnenen Rohprodukte in großen Haufen auf, und zwar unter freiem Himmel, um sie durch den Einfluß der Atmosphäre eine Art Verwitterungsprozeß durchmachen zu lassen. Infolge des häufigen Wechsels der Witterung, des abwechselnden Beregnens und Austrocknens, namentlich aber durch die Einwirkung des Frostes verwittert der anfänglich harte Stein nach und nach und zerfällt schließlich in ein im Wasser leicht auf-

weichbares Pulver, das dann einem regelrechten Schlämmprozesse unterworfen werden kann. In Frankreich und Spanien, wo dieser wohlfeile Verwitterungsprozeß wegen Mangel an atmosphärischen Niederschlägen überhaupt nicht, oder doch wenigstens nicht in kurzer Zeit durchgeführt werden kann, geht man nach dem Abbau und entsprechendem Vorzerkleinern der Rohprodukte gewöhnlich ohne weiteres zu deren Abschlämmen über. Da sich die Durchführung dieser Behandlung nach der Beschaffenheit des Minerals, besonders aber nach dessen Festigkeit und Reinheit richten muß, so sind die hierbei in Frage kommenden bewährtesten Methoden sowohl, als auch die dazu verwendeten Einrichtungen und Maschinen sehr verschieden, so daß eine ausführliche Beschreibung aller Einzelheiten schwierig erscheint, und aus diesem Grunde hier nur Allgemeines zur Sprache kommen kann.

Während die durch Verwittern zerfallene und mürbe gewordene Kreide nach Entfernung der gröbsten Verunreinigungen, wie Kieselsteine, größere Eisenkiesstücke usw. direkt auf große Naßmühlen (Schleppgänge) gelangt, läßt man an anderen Orten die härteren Kreidesorten, um sie zum Schlämmen geeignet zu machen, eine Schlag- oder Schleudermühle, wie sie in Fig. 30 und 31 abgebildet ist, passieren. Daß dabei auch die der Rohkreide beigemischten gröberen Verunreinigungen eine Zerkleinerung bis zu einem gewissen Grade erfahren, ist insofern nicht störend, als diese Fremdkörper infolge ihrer meist bedeutenden spezifischen Schwere beim Vermischen des Kreidepulvers mit Wasser im Verlaufe des Schlämm-Vorganges zu Boden gehen und somit leicht von der noch im Wasser verteilten Kreide getrennt werden können. Dieser günstige Umstand läßt die Verwendung aller für Vorzerkleinerung eingerichteten Maschinen auch für den in Rede stehenden Zweck möglich erscheinen, wenn sie nur eine große Leistungsfähigkeit besitzen und so eingerichtet sind, daß die physikalische Eigenart der Kreide ihrer Wirkungsweise nicht hinderlich ist, und die Kreide selbst in einen feinverteilten, leicht aufschlämmbaren Zustand übergeführt wird. Sind Naßgänge oder Schleppgänge vorhanden, so braucht die Vorzerkleinerung nicht einmal bis zu diesem Feinheitsgrade zu gehen, denn auf diesen läßt sich dann die Weiterzerkleinerung bis zu jeder gewünschten Feinheit vornehmen.

Das Schlämmen wird an den verschiedenen Fundorten der Kreide in sehr verschiedener Weise vorgenommen. Ausschlaggebend für die Größe der hierbei zur Verwendung kommenden Vorrichtungen sind vor allem die örtlichen Verhältnisse und die jeweilige Ausdehnung des Betriebes. Am häufigsten findet man in den Kreideschlämmwerken eine ebenso einfache wie leistungsfähige Schlämmvorrichtung, bestehend aus einem in die Erde eingelassenen, 4—6 m im Durchmesser haltenden runden, 12- oder 16eckigen Behälter von 1—1,5 m Tiefe. Diese Grube ist entweder mit Ziegelsteinen aus-

gekleidet und zementiert, oder noch einfacher, am Boden sowohl als rundum an den Wänden mit dünnen festen Brettern aus Tannenholz verschalt und hinter der Verschalung mit einer Tonschicht abgedichtet. Genau im Mittelpunkte des Bodens ist ein starker Pfahl senkrecht so fest eingelassen, daß er einem sternförmigen Rechen, dessen Länge dem Radius des Behälters entsprechen muß, als sichere Stütze dienen kann. Der gewöhnlich vierarmige Rechenstern ist auf dem Pfahle so in der Schwebe befestigt, daß die Zinken jedes einzelnen Armes den Boden seiner ganzen Ausdehnung nach in einem Abstande von einigen wenigen Zentimetern bestreichen können. Die Rechenzinken (Zähne) sind in Abständen von 15—20 cm und senkrecht gegen die Bodenfläche des Behälters in die Rechenarme fest eingelassen und unter sich durch Lattenverstrebungen derartig verbunden, daß aus ihnen mit der Spitze gegen den Boden gerichtete Dreiecke entstehen. Sie können sowohl aus Holz, als auch aus Eisen gefertigt sein. Im letzteren Falle bestehen sie aus an einem Ende zugespitzten und dort etwas gebogenen Rundstäben, die mit dem stumpfen und geraden Ende in Abständen von 4—5 cm reihenförmig in den Rechenarmen durch Verschraubung befestigt werden und dann einer Verstrebung unter sich entbehren können. Die vier Rechenarme sind an einem starken Eisenringe so befestigt, daß sie ein gleichschenkliges Kreuz bilden. Der im Mittelpunkte des Bodens befestigte Pfahl trägt an seinem Kopfe einen kräftigen Ausschnitt, in den der Ring des Rechenkreuzes genau paßt. Das auf den Pfahl gehängte Kreuz wird in der Schwebe erhalten, und läßt sich nach beliebiger Richtung drehen. Bestehen die Rechenzähne aus eisernen Rundstäben, so sind diese an ihrem spitzen Ende in der Richtung der Bewegung des Rechenkreuzes auszubiegen.

Der Antrieb des Apparates geschieht entweder mittels Dampf- oder Wasserkraft oder durch Zugtiere. Mit diesem Schlämmbehälter stehen eine Anzahl Absatzbottiche, die zu beiden Seiten des Apparates errichtet werden, durch Rinnen in direkter Verbindung. Die Absatzgefäße sind meist rechteckige Gruben, deren Seitenwände und Böden mit Brettern belegt werden, um einer direkten Berührung des Schlämmgutes mit dem Erdreiche vorzubeugen, und die so dicht reihenförmig nebeneinander, nur durch eine Seitenwand getrennt, liegen, daß die flüssigen Schlämmsel durch eine, allen Gruben gemeinschaftliche Rinne bequem in sie abgelassen werden können. Da in den Gruben die Schlämmkreide meistens auch zum Austrocknen gelangen soll, so ist die Zuflußrinne für jede einzelne mit einer Verschlußvorrichtung auszustatten, um nach vollendeter Füllung einer Absatzgrube mit derjenigen der zweiten, dritten usf. beginnen und damit einen ununterbrochenen Betrieb aufrecht erhalten zu können. Nach beendigter Füllung der letzten Grube soll daher der Inhalt der ersten entweder schon ausgetrocknet oder doch wenigstens in einem solchen Zustande sein, daß die halbtrockene Masse auf Bret-

tern verteilt und auf irgendeine Art zum völligen Austrocknen gelangen kann. Die Anzahl der Absatzgruben hat sich also in erster Linie nach diesem Umstande zu richten.

Die Arbeitsweise mit der beschriebenen Vorrichtung ist nun der Hauptsache nach folgende. Nachdem der Schlämmbehälter bis etwa zu drei Viertel seines Inhalts mit Wasser gefüllt ist, wird der Rechen in Bewegung gesetzt und die vorher verwitterte oder durch mechanische Kraft zerkleinerte rohe Kreide partienweise eingetragen. Ist das durch die Rechenzähne veranlaßte Aufschlämmen der letzteren genügend erfolgt, so öffnet man die Ableitung zu den Absatzgruben und läßt einen entsprechend starken Wasserstrahl in das Schlämmgefäß fließen. Durch den so erzielten regelmäßigen Zu- und Abfluß werden die aufgeschlämmten feineren und feinsten Anteile des Schlämmgutes in die Gruben entführt und gelangen dort zum Absetzen, während die gröberen im Schlämmbehälter zurückbleiben und mit einer zeitweilig zu wiederholenden neuen Beschickung weiter verarbeitet werden.

Statt mit dem Schlämmbehälter können die Absatzgruben auch mit großen Schleppgängen, oder den in Fig. 47 abgebildeten Pochwerken, die dann mit einer Schlämmvorrichtung zu versehen sind, in Verbindung gebracht werden. Da die übrigen in den Kreideschlämmereien verwendeten Vorrichtungen im großen und ganzen alle auf derselben Grundlage beruhen, so hat es keinen Zweck, hier auf eine nähere Beschreibung einzugehen.

Gesägte Kreide in länglichen, viereckigen Stücken, Spielkreide zum Schreiben auf schwarzen Holztafeln, läßt sich nach Gentele aus jeder feingeschlämmten Kreide herstellen, indem man sie in Wasser aufschlämmt und entweder mit Kalkmilch versetzt, dann in großen Blöcken langsam trocknet, wobei der zugesetzte Kalk sich langsam in kohlensauren Kalk verwandelt und das Ganze zu mäßig harten Stücken zusammenbindet, die sich dann zersägen lassen; oder man vermischt den aufgeschlämmten Kalkbrei mit gebranntem Gips, wodurch die Masse ebenfalls nach und nach erhärtet und dann das Zersägen gestattet, auch die Eigenschaft, damit schreiben zu können, erlangt.

Die aus der Schlämmbehandlung stammende Kreide bildet nach dem Trocknen weiche, mit dem Finger leicht zerdrückbare Massen, die, um handelsfähig zu sein, nochmals einer geeigneten Mahlung unterzogen werden müssen. Hierzu verwendet man in den gegenwärtigen Betrieben ausnahmslos die Schlag- oder Schleudermühlen, die nicht nur ein sehr feines Handelsprodukt liefern, sondern auch in verhältnismäßig kurzer Zeit ganz bedeutende Mengen davon bewältigen. Schneiderkreide ist ganz feine, in geschmolzenes Wachs eingerührte Kreide.

Stangenkreide wird aus feiner Schlämmkreide hergestellt, die man mit einer dünnen Lösung von Gummi oder Dextrin in Wasser

(1 : 50) mischt und den so gewonnenen steifen Brei durch quadratische Mundstücke in Stäbe preßt.

Gegenwärtig gelangen auch ansehnliche Mengen ungeschlämmter Kreide in Form eines sehr feinen und gut deckenden Pulvers „gestäubte Kreide" (Omya) in den Handel, ein Produkt, das sich vielfach an Stelle der Schlämmkreide verwenden läßt und durch Mahlen besonders reiner Kreidestücke, wie sie beim Tagebau erhalten werden, auf Schleudermühlen und Sichten in trockenem Zustande gewonnen wird. Eine solche sehr reine und weiße Kreide findet sich in großen Mengen in Rußland bei Bjielgorod (zu deutsch Weißstadt).

Eigenschaften und Verwendung.

Die Kreide ist die amorphe Modifikation des natürlich vorkommenden Calciumcarbonates und besteht aus Kalkscheibchen (Kokkolithen) und Resten und Fragmenten von Schalen mancher Mikroorganismen (Foraminiferen, Mollusken, Krebse). Die Stücke sind von weicher Beschaffenheit und erdigem bis muscheligem Bruche. Ihr spezifisches Gewicht beträgt 2,2—2,5. Im geschlämmten Zustande soll sie frei von härteren fremden Bestandteilen, schön weiß und leicht abfärbend sein. Ihre natürlichen Verunreinigungen, die sich durch den rein mechanischen Aufbereitungsprozeß nicht entfernen lassen, bestehen gewöhnlich aus geringen Mengen von Ton, Eisen- und Manganoxyd, organischen Substanzen, Spuren anderer Kalkverbindungen usw. Die Kreide wird durch Salz- und Salpetersäure, durch Essigsäure, ja selbst durch manche Salze, wie Tonerdesulfat, Alaun usw. leicht zersetzt, indem Kohlensäure (CO_2) entweicht und die entsprechenden löslichen oder unlöslichen Kalksalze entstehen. Beim Lösen in Salzsäure soll die handelsübliche Kreide nur einen unlöslichen Rückstand hinterlassen, dessen Gewicht nicht mehr als 5% vom Gesamtgewicht beträgt. Beim Glühen gibt die Kreide ihre Kohlensäure ab und verwandelt sich in Calciumoxyd. Im reinen Wasser ist sie vollkommen unlöslich, doch löst sie sich zum Teil in kohlensäurehaltigem Wasser (den sogenannten Säuerlingen), dabei doppeltkohlensauren Kalk bildend.

Die im Handel vorkommende geschlämmte Kreide kann von sehr verschiedener Qualität sein, je nach dem Orte ihres Vorkommens und der Art und Weise, wie der Schlämmprozeß durchgeführt wurde, d. h. ob mit größerer oder geringerer Sorgfalt. Während der erstere Umstand vorwiegend für die Reinheit ihrer Färbung ausschlaggebend ist, beeinflußt der letztere namentlich ihre Verteilung und Deckkraft. Die Deckfähigkeit ist, soweit die Kreide als Wasserfarbe in Betracht kommt, eine sehr große, in Öl (Firnis) dagegen kaum nennenswert. Die Ölanstriche trocknen zudem entweder gar nicht, oder doch nur ungemein langsam und erscheinen dann mit allen Ölen schmutziggelblich. Aus diesem Grunde ist es auch geradezu widersinnig, den Ölfarben, wie dies leider sehr oft geschieht, Kreide als Verdünnungs-

oder Aufhellungsmittel zuzumischen. Mit Leimwasser angerührt gibt sowohl die Schlämmkreide als auch die rohe Kreide, wenn sie entsprechend fein gemahlen ist, einen glatten, gleichmäßigen, gutdeckenden Aufstrich, auch in Mischung mit weniger gut oder überhaupt schlecht deckenden Mineral- und Erdfarben. Auf diesem Vorzuge beruht die weitverbreitete Anwendung der Kreide in der Tapetenfabrikation und zum gewöhnlichen Anstrich. Vermischt man geschlämmte Kreide mit einer konzentrierten Leimlösung zu einer steifen Paste, so gibt diese eine beliebte Spachtelmasse ab, die sehr hart eintrocknet, schleifbar ist und für inneren Ölanstrich (aber auch nur für diesen) als Grundlage z. B. für Holzdielen, gewöhnlichen Möbelanstrich usw. dienen kann. Verwendet man an Stelle der Leimlösung Talg, Mineralöl oder beide zugleich, oder auch reinen Leinölfirnis, auch Öltrub, so entsteht ein Kitt, der zu vielen Zwecken dienen kann, hauptsächlich aber bei Glaserarbeiten (Glaser- oder Fensterkitt) Verwendung findet.

Als Verdünnungs- oder Aufhellungsmittel für künstliche, trockene Mineral- oder Erdfarben wird die Kreide so gut wie gar nicht mehr verwendet, nur bei der Herstellung einiger Farblacke spielt sie noch eine untergeordnete Rolle.

Einer analytischen Untersuchung unterliegt die Kreide in der Farbenfabrikation kaum, weshalb hier nähere Angaben über eine derartige Analyse zwecklos wären. In trockenen Farbengemischen verrät sich die Kreide beim Behandeln des fraglichen Produktes mit verdünnter Salzsäure leicht durch ein lebhaftes Aufbrausen, vorausgesetzt natürlich, daß die Farbe nicht selbst ein Carbonat ist, in welchem Falle der Gang der gewöhnlichen qualitativen Analyse eingeschlagen werden muß.

2. Kalkstein. — Gebrannter und gelöschter Kalk.

Vorkommen. Der gewöhnliche Kalkstein findet sich, wie die Kreide, in kolossalen Massen und im undeutlich kristallinischen Zustande namentlich in der Muschelkalk- und Keuperformation. Noch am deutlichsten tritt seine kristallinische Beschaffenheit in der Muschelkalkformation auf, wo er den Hauptbestandteil aller Gebirgsschichten ausmacht. Von den in seinem Gefüge vorkommenden Versteinerungen, die hauptsächlich aus Muscheln bestehen, hat diese Formation auch ihren Namen erhalten. In der späteren und höherliegenden Juraformation, wo er ebenfalls in großen Massen als der sogenannte Jurakalk auftritt, sind seine Formen weniger kristallinisch ausgeprägt, und die Versteinerungen, die er mit sich führt, anderen Charakters. In der Lias- und Keuperformation endlich zeigt er sich von mehr mergelartiger Beschaffenheit, ist viel unreiner und seltener von Versteinerungen begleitet. Gegenüber dem in dieser Formation in großer Mächtigkeit auftretenden Gips und Sandstein ist die Masse seines Vorkommens nur eine untergeordnete.

Aufbereitung. Der gewöhnliche Kalkstein dient ausschließlich zur Bereitung des gebrannten Kalkes, der, mit Wasser zu Ätzkalk „gelöscht", den wirksamen Bestandteil des Mörtels bildet. Zu diesem Zwecke wird der Kalkstein einer Glühbehandlung unterworfen, wobei er seine Kohlensäure verliert und in Calciumoxyd, CaO, übergeht. Dieses verbindet sich mit Wasser unter beträchtlicher Wärmeentwicklung zu Kalkerdehydrat oder Calciumhydroxyd, $Ca(OH)_2$, das mit Sand als Mörtel verwendet, durch die Aufnahme von Kohlensäure aus der Atmosphäre im Verlaufe längerer Zeit wieder fast vollständig in kohlensauren Kalk übergeht und erhärtet. Der beim Brennen des Kalksteins vor sich gehende Prozeß wird durch die folgende Formel veranschaulicht:

$$CaCO_3 = CaO + CO_2.$$

Das sogenannte Löschen des Kalkes erklärt sich nach der Gleichung:

$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2,$$

während der Vorgang des Erhärtens des Calciumhydroxydes durch die nachfolgende Gleichung ausgedrückt werden kann:

$$Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3 + H_2O.$$

Das Brennen des Kalkes geschieht im großen in Schachtöfen verschiedenartiger Bauart. Die Kalksteine werden in die Schachtöfen entweder mit dem Brennmaterial (Holz, Steinkohlen) schichtenweise eingetragen, oder es sind im Umkreise des Ofens drei besondere Feuerungen vorhanden, von welchen aus die Flamme in den Ofen tritt. Durch Öffnungen am unteren Teile des Schachtofens wird der gebrannte Kalk abgezogen, während der Ofen oben fortwährend mit neuem Kalkstein beschickt wird. Die Ausbeute beträgt ungefähr die Hälfte des Gewichts vom angewandten Kalkstein. Da sich der gebrannte Kalk nicht lange unverändert aufbewahren läßt, so wird er zumeist gleich nach dem Brennen gelöscht, der erhaltene Kalkbrei in Gruben gebracht (eingesumpft) und so aufbewahrt. Vor dem Zutritt der Kohlensäure ist er durch das überstehende Kalkwasser geschützt, das sich bald mit einer Haut von kohlensaurem Kalk überzieht.

Enthält der Kalkstein Kieselsäure, Tonerde oder Magnesia, so löscht er sich nach zu starker Erhitzung beim Brennen entweder gar nicht, oder nur sehr schwach: der Kalk ist totgebrannt. Die Tonerde und die Kieselsäure bilden bei zu hohen Temperaturen mit dem Kalk Verbindungen, welche mit Wasser keinen steifen Brei geben. Enthält der Kalk Magnesia, so löscht er sich nicht zu einem sich fettig anfühlenden, plastischen, sondern zu einem kurzen, sich körnig anfühlenden Brei. Man unterscheidet in dieser Hinsicht fetten und mageren Kalk, und nur der erstere ist zum Mörtel geeignet.

Perlweiß ist ein sehr reiner Kalk, der durch Brennen von Muschelschalen erhalten wird.

Zu chemischen Zwecken erhält man den gebrannten Kalk, wenn man reinen kohlensauren Kalk, Marmor oder Kalkspat glüht. Die Austreibung der Kohlensäure, die hier schwieriger vor sich geht, erfolgt nur dann vollständig, wenn im Verlaufe des Glühens ein indifferentes Gas über den Kalk hinwegstreicht. Als solches dienen entweder Kohlenoxyd, CO, oder auch nur atmosphärische Luft. Im ersteren Falle erreicht man den genannten Zweck am besten dadurch, daß man den zu glühenden Kalkstein zwischen Kohle (Holzkohle, Braunkohle) im Ofen aufschichtet Die glühende Kohle reduziert die Kohlensäure zu Kohlenoxyd und treibt sie auf solche Weise vollständig aus:

$$CaCO_3 + C = CaO + 2CO.$$

Der gebrannte Kalk besitzt die Eigenschaft, ungefähr ein Drittel seines Gewichts Wasser chemisch zu binden, wobei er sich heftig erhitzt und unter starker Ausdehnung zu einem feinen weißen Pulver zerfällt. Dieser Vorgang ist unter der Bezeichnung: Das Löschen des Kalkes bekannt. Die Behandlung wird je nach der Verwendung des Kalkhydrats in der Technik in verschiedener Weise durchgeführt. Will man es als feines trockenes Pulver erhalten, so übergießt man den gebrannten Kalk mit nicht mehr Wasser, als ein Drittel seines eigenen Gewichts. Das Wasser wird von dem meist sehr porösen Kalk begierig aufgesogen, und bald tritt eine sehr kräftige Wärmeentwicklung (bis zu 150° C.) ein, das Wasser verbindet sich mit dem Kalk. Dieser berstet und zerfällt zu einem staubigen Pulver, wobei das überschüssige Wasser als Dampf in dichten Wolken entweicht. Übergießt man dagegen den Kalk mit mehr als dem gleichen Gewichte Wasser, so bildet er unter denselben Umständen mit dem überschüssig vorhandenen Wasser zuerst einen dünnen Brei, welcher nach kurzer Zeit zu einer steifen Masse erstarrt. Durch das vorhin erwähnte Einsumpfen wird dieser Kalkbrei mit der Zeit noch fetter, indem die in dem frisch gelöschten Kalk sich immer noch findenden unaufgeschlossenen Anteile durch die Einwirkung des Wassers sich allmählich umsetzen.

Wenn man bei der Bereitung des Kalkhydrates mehr Wasser anwendet, als zu seiner Bildung nötig ist, so entsteht ein dünner, weißer Brei: die sogenannte Kalkmilch. In der Ruhe setzt sich daraus das ungelöst gebliebene Hydrat ab; die darüber stehende farblose Flüssigkeit ist eine Auflösung von Kalkhydrat in Wasser, in der Technik als Kalkwasser bezeichnet. Diese gesättigte Kalklösung enthält auf 760 Teile nur 1 Teil Calciumoxyd, CaO, ist also sehr schwach.

Eigenschaften und Verwendung.

Das Calciumoxyd, oder der gebrannte Kalk, ist eine weiße bis graue, erdige oder poröse, unschmelzbare Masse von stark alkalischem Geschmack, die im staubförmigen Zustande auf die Atmungs-

organe und die äußere Haut höchst ätzend wirkt. Beim Liegen an der Luft zieht sie Wasser und Kohlensäure an und zerfällt zu einem losen, lockeren Pulver. Dieser Vorgang: „Das Zerfallen des Kalkes" muß vermieden werden, weil sich das so entstandene Kalkpulver zum größten Teile wieder in kohlensauren Kalk verwandelt hat und somit seiner Wirkungskraft verlustig gegangen ist, indem ein Löschen mit Wasser nicht mehr stattfindet. Im Gebläsefeuer ist das Calciumoxyd unzerlegbar.

Das Kalkhydrat stellt im trockenen Zustande ein weißes zartes Pulver dar, welches kaustisch schmeckt, alkalisch reagiert und in der Glühhitze wieder in Calciumoxyd und Wasser zerfällt. In Wasser ist es nur im geringen Maße löslich. 1000 Teile Wasser lösen in der Kälte etwas mehr, in der Wärme etwas weniger als 1 Teil Kalkhydrat, weshalb bei gewöhnlicher Temperatur bereitetes Kalkwasser durch Kochen getrübt wird. Auch das trockene Kalkhydrat zieht, wie das Calciumoxyd, leicht Kohlensäure aus der Luft an, indem es sich in Calciumcarbonat verwandelt. Man bewahrt das Kalkhydrat daher besser in Form eines möglichst steifen Breies auf, da es dann der Kohlensäure nicht soviel Oberfläche darbietet, als das lockere Pulver.

Die wässerige Auflösung des Kalkhydrates, das Kalkwasser, schmeckt und reagiert alkalisch und zieht aus der Luft ebenfalls Kohlensäure an, wobei sich das in Lösung befindliche Calciumhydroxyd als unlösliches, weißes Calciumcarbonat niederschlägt. Aus diesem Grunde muß das Kalkwasser stets in gut verschlossenen Gefäßen aufbewahrt werden.

Die Anwendung des gebrannten bzw. gelöschten Kalkes in der Technik ist eine sehr vielseitige und ungemein wichtige. Bekannt ist seine Verwendung zur Herstellung des Ätzkalis und Ätznatrons aus den betreffenden kohlensauren Alkalien. Der gelöschte Kalk spielt ferner eine wichtige Rolle bei der Gewinnung der Holzessigsäure und Oxalsäure, bei der Fabrikation des Alauns und Tonerdesulfates aus Kryolith, bei der Gewinnung des Chlorkalkes, bei der Herstellung des Zuckers aus dem Rübensafte und des Ammoniaks aus dem Salmiak, sowie in der Gerberei zum Enthaaren und Vorbereiten der Häute, in der Bleicherei zum Bäuchen der Baumwollgewebe und andere mehr. Seine wichtigste und verbreitetste Anwendung findet er jedoch zur Bereitung des Luftmörtels.

In Form von Kalkmilch dient der gelöschte Kalk vielfach zum Anstrich von Kalkwänden und Gemäuer. Das auf die Wände in dünner Schicht aufgetragene Kalkhydrat liegt anfangs nur so lose auf den Flächen, daß es sich mit dem Finger leicht abwischen läßt, geht aber allmählich unter Aufnahme von Wasser und Kohlensäure in Calciumcarbonat über, wobei es vollständig erhärtet. Dieses sogenannte „Binden" des Kalkes kann aber dadurch sehr beschleunigt werden, daß man der Streichflüssigkeit abgerahmte Milch, feinver-

teilten Quark oder technisches Casein zusetzt. Das auch in Milch und Quark enthaltene Casein bildet mit dem Calciumhydrat Caseinkalk, der beim Austrocknen so fest erhärtet, daß die damit bedeckten Wände durch Feuchtigkeit, Regen usw. nicht leiden. Auf dieser Eigenschaft der Casein-Kalkverbindung beruht die Herstellung der gegenwärtig zum Außenanstrich so wichtig gewordenen wetterfesten Fassadenfarben, die im teigförmigen Zustande erhalten werden, wenn man gewöhnlichen Käsequark mit etwa ein Drittel seines Gewichts technischer Ammoniakflüssigkeit gut verrührt, und die erhaltene Masse mit etwa der gleichen Menge pulverförmigen Kalkhydrates, ebensoviel Kreide und Zusätzen von Erdfarben, Ultramarinblau oder Ultramaringrün vermischt und das Gemenge durch eine Trichtermühle (Fig. 8) laufen läßt. Ist die Mischung zu steif geworden, so fügt man soviel Wasser hinzu, bis sie die für die Verarbeitung geeignete Konsistenz angenommen hat, worauf sie in luftdicht verschlossenen Blechgefäßen, worin sie sich lange Zeit unverändert hält, zum Versand gelangen kann. Beim Anstrich wird die teigförmige Masse, je nach Bedarf, weiter mit Wasser verdünnt. Das in der Farbe enthaltene Ammoniak verdunstet beim Austrocknen des Anstriches.

Zur Herstellung der trockenen wetterfesten Anstrichfarben werden bestimmte Mengen pulverförmig gelöschten Kalkes unter Zusatz von Kreide und Mineral- oder Erdfarben in der üblichen Weise mit 10—20 % Caseinpulver (Blutcasein) innig vermischt. Beim Gebrauch wird die fertige Farbe wie gewöhnlich einfach mit Wasser angerührt und sofort aufgetragen. Die trockene Farbe leidet an dem Übelstande, daß beim längeren Aufbewahren das Kalkhydrat in kohlensauren Kalk übergeht, wodurch die nachträgliche Erhärtung des mit solchen Farben gemachten Anstriches, wenn auch nicht gerade ganz aufgehoben, so doch wesentlich verzögert wird. Um diesen Mangel zu beseitigen, wird unter dem Namen „Laktarin" seit neuerer Zeit eine Caseinsorte in den Handel gebracht, die, unter Weglassen des Kalkhydrates, nur mit Kreide vermischt, eine wetterfeste Anstrichfarbe liefert, welche bei größerer Haltbarkeit alle verlangten Eigenschaften besitzt.

Soweit seine Verwendung für die Gewinnung von Mineralfarben und Farblacken in Frage kommt, wird davon bei der Beschreibung dieser Fabrikationszweige die Rede sein.

3. **Kalkspat**, Pariserweiß.

Unter dieser Bezeichnung fassen wir jene Arten des natürlichen kohlensauren Kalkes zusammen, welche sich in großblätterig-kristallinischer Struktur und in ganz besonderer Reinheit vorwiegend im Urgebirge (deshalb auch Urkalk genannt) finden, und die zu einem feinen Pulver vermahlen, ähnliche, mitunter sogar noch bessere Eigenschaften wie die geschlämmte Kreide besitzen. Dies gilt be-

sonders in bezug auf die Färbung des Kalkspatpulvers, die sehr häufig noch reiner weiß als diejenige der geschlämmten Kreide ist. Das Zerkleinern der Kalkspatstücke geschieht in derselben Weise, wie bereits beim Schwerspat beschrieben wurde, nur daß infolge der größeren Weichheit der Mineralien hier eine vierfache Mahlung nicht stattzufinden braucht. Das Kalkspatpulver, das im Handel wohl auch Pariserweiß genannt wird, ist zwar spezifisch schwerer als die Kreide, deckt aber bei genügend feiner Mahlung im Anstriche mit Leimwasser ebensogut wie diese. Seine Deckfähigkeit in Öl ist dagegen, wie die der Kreide, nur sehr gering.

In der Farbenfabrikation findet das Pariserweiß heute keine Anwendung mehr, außer vielleicht in einzelnen Fällen als Zusatzmittel zu Chromgrün, das davon allerdings eine unverhältnismäßig große Menge ohne besondere Beeinträchtigung seiner Färbung aufzunehmen vermag. Die Vermischung geschieht dann ausschließlich in trockenem Zustande auf dem Kollergange oder der Kugelmühle.

Da das Kalkspatpulver beim Glühen einen sehr reinen und weißen Kalk liefert, so wird es in der chemischen Industrie sehr häufig verwendet. Das so erhaltene Kalkhydrat dient bei der Herstellung gewisser Farblacke als Fällungsmittel des Alauns oder Tonerdesulfates, die dadurch in Tonerdehydrat und schwefelsauren Kalk zerlegt werden.

Das aus den schwedischen Marmorbrüchen stammende Material wird Motalakreide genannt.

c) Die in der Natur vorkommenden Kieselsäureverbindungen.

Kieselsaure Magnesia, Magnesiumsilikat, kieselsaure Bittererde.

Vorkommen. Das Magnesiumsilikat kommt in der Natur in mehreren technisch sehr wichtigen Mineralien vor. Von diesen sind zu nennen:

a) Olivin, Mg_2SiO_4 oder $2\,MgO.SiO_2$, auch Chrysolith genannt, dessen Formen dem rhombischen Systeme angehören und bei welchen die Magnesia zum Teil durch Eisenoxydul ersetzt ist.

b) Serpentin, $3\,MgO.2\,SiO_2$ mit 2—3 H_2O oder $Mg_3Si_2O_7$ + 2—3 H_2O, ebenfalls im rhombischen System kristallisierend.

c) Speckstein oder Talk, $Mg_3H_2Si_4O_{12}$ oder $3\,MgO.4\,SiO_2.H_2O$, auch Steatit genannt, welcher sechsseitige rhombische Tafeln bildet. Varietäten sind der Tropfstein, der Talkschiefer und der Meerschaum, $2\,MgO.3\,SiO_3$, mit 2 und 4 Mol. Wasser vorkommend.

Außerdem findet sich die kieselsaure Magnesia in der Natur ziemlich verbreitet in Form von Magnesiadoppelsilikaten, von denen die in den Augiten und Amphibolen als ihr wesentlichster Be-

standteil vorkommenden Kalkmagnesiumsilikate die häufigsten sind. Eine Varietät des Amphibols ist der technisch so wichtige Asbest (Kalk-Magnesiasilikate verschiedener Zusammensetzung).

Talk, Talcum, Venetianische Kreide, Steatit.

Außer den Augiten, die bei den grünen Erdfarben eingehender behandelt werden, kommt von den genannten natürlichen Magnesiasilikaten für die Farbenfabrikation nur der Speckstein, der im gepulverten Zustande den Handelsnamen Talk oder auch Talcum führt, in Frage, zwar auch nicht als Farbe im eigentlichen Sinne des Wortes, sondern nur insofern, als seine Aufbereitung vielfach Gegenstand der Erdfarbenfabrikation ist. Der Talk kommt in gemahlenem Zustande hauptsächlich von Böhmen und Triest aus in den Handel, doch wird in neuerer Zeit seine Zerkleinerung häufig auch in den deutschen Erdfarbenfabriken als Nebenfabrikation betrieben. Infolge der geringen Härte des Talkes (Härte = 1) gestaltet sich das Vermahlen zu einem höchst einfachen Vorgange, der selten durch Trockenmahlen der Mineralien, als vielmehr auf großen Naßmühlen oder Schleppgängen vorgenommen wird. Das genügend fein verteilte Talkpulver wird in Sammelbottichen oder Gruben durch Absetzen des ziemlich schweren Pulvers sehr rasch von dem überstehenden Wasser befreit, und der steife Brei in den auf Seite 68 beschriebenen Trockenhorden vollständig, unter zeitweiligem Durchmischen der Massen, getrocknet. Ein nachheriges Mahlen oder Sichten des ausgetrockneten Talkes ist selten nötig, da die von den Trockenhorden kommenden Brocken durch den geringsten Druck gewöhnlich in ein feines, unfühlbares Pulver zerfallen.

Eigenschaften und Anwendung. Als Mineral (Speckstein) bildet der Talk einen weiß bis grünlichweiß gefärbten, weichen Körper von blätterigem, schuppigem Gefüge. In dünnen Blättchen ist er durchscheinend, oft sogar durchsichtig und perlmutterglänzend, weshalb er oft mit Glimmer verwechselt wird, von dem er sich aber durch geringere Durchsichtigkeit und Elastizität und durch weiches fettiges Anfühlen unterscheidet. Im gemahlenen Zustande bildet er ein sehr feines, geschmeidiges, bei starkem Ausstriche fettig glänzendes, weiches, zwischen den Fingern vollkommen unfühlbares Pulver von grünlichweißer Farbe. Obgleich das Talkpulver, allerdings in viel geringerem Maße wie die Tone, die Eigenschaft besitzt, basische Teerfarbstoffe ohne Fällungsmittel zu binden, so findet es in der Farbenfabrikation zu diesem Zwecke doch keine Verwendung, da die auf solche Weise erzeugten Farblacke wenig Deckkraft und Farbkraft zeigen.

Man gebraucht den Talk als Poliermittel für Marmor und Gipswaren, zur Herstellung von Schneiderkreide, Schminke, Pastellfarben usw.

Kieselsaure Tonerdeverbindungen, weiße Tone, Pfeifenton, Porzellanerde, Kaolin, weißer Bolus usw.

Vorkommen und Entstehung. Die Tonerde bildet mit Kieselsäure allein oder im Verein mit anderen Metalloxyden zahlreiche Verbindungen, welche in der Natur eine sehr wichtige Rolle spielen. Ihre Entstehung verdanken die Tonarten dem allmählichen Verwittern der Feldspate, die neben Quarz und Glimmer einen wesentlichen Bestandteil der granitischen, gneisartigen und porphyrartigen Gesteine bilden. Beim Verwittern des Kalifeldspates oder Orthoklas, $K_2Al_2Si_6O_{16}$, wird das Kaliumsilikat zum größten Teile durch das Wasser gelöst und fortgeführt, zum Teil aber auch durch Kohlensäure zersetzt, wodurch sich Kieselsäure abscheidet, während das gebildete Kaliumcarbonat mit Wasser in Lösung geht, und als nicht weiter verwitterbarer Rest Aluminiumsilikat neben Kieselsäure zurückbleibt. In derselben Weise erfolgt die allmähliche Verwitterung aller feldspatartigen Gesteine, wodurch die mit Sand, Kalk und anderen Substanzen vermengten Tone und der Lehm, welcher durch Eisenverbindungen gelb gefärbt ist, entstehen. Befinden sich die Reste der Verwitterung, also die eigentlichen Tone, auf ihrer ursprünglichen Bildungsstätte, so nennt man sie primäre Tone. Erfahren jedoch die Tone durch das Abschwemmen mit Wasser eine natürliche Aufbereitung, wobei die gröberen, schwereren fremdartigen Beimengungen getrennt und die eigentlichen Tonbestandteile in konzentrierter Form und in feinverteiltem Zustande sich wieder ablagern, so entstehen die Tone aus sekundären Lagerstätten, und diese bilden mit Wasser dann meistens dichte plastische Massen.

Die primären Tone können als Gemenge von Quarz, unverwitterten Feldspatresten und eigentlichen Tonsubstanzen angesehen werden. Die großen Verschiedenheiten in dem Aussehen, der Farbe und Form und den übrigen Eigenschaften dieser Tonarten sind einesteils auf die sehr verschiedenen Verhältnisse zwischen ihren Hauptbestandteilen — Kieselsäure und Tonerde — zurückzuführen, anderseits hängen sie aber auch von der Art und Menge der ihnen beigemischten fremden Stoffe ab. Als solche finden sich in den geringeren Tonarten hauptsächlich Sand, Magnesium- und Calciumcarbonat, Barytverbindungen, Eisenoxyd, Schwefelkies und organische Überreste. Die sandigen Verunreinigungen können teils in wirklichem Quarzsandstein oder in Kali löslicher Kieselsäure, teils auch in Trümmern unzersetzter Mineralien bestehen.

Der am wenigsten verunreinigte Ton, die Porzellanerde oder das Kaolin entsteht durch Verwittern sehr reiner Feldspatarten und findet sich vorwiegend auf sekundären Lagerstätten, und zwar sind die bekanntesten Fundorte bei Halle und Meißen, in der Umgegend von Aschaffenburg, in Niederbayern, an einigen Orten Oberfrankens und der Oberpfalz, Böhmens, Mährens, Ungarns, Frankreichs und Englands.

Tonarten, welche mit Wasser einen sehr zähen, knetbaren Teig geben, nennt man fette oder plastische Tone. Sie bestehen ausschließlich aus Gemengen reinen Tonerdesilikates mit Kieselsäure. Durch Beimengungen fremdartiger Stoffe, insbesondere Kalk und Sand amorpher Erden usw. wird die Plastizität der Tone, je nach der Menge der vorhandenen Verunreinigungen mehr oder weniger beeinflußt und die betreffenden Tonarten dann als magere bezeichnet. Tone, welche sehr große Mengen kohlensauren Kalkes enthalten, heißen Mergel. Zu den mageren Tonen sind die meisten primären Tonarten zu rechnen, die demnach durch Entfernung ihrer Beimengungen durch Schlämmen in fette Tone übergeführt werden können.

Die Aufbereitung der verschiedenen Tonarten ist, je nach ihrer natürlichen Beschaffenheit, eine sehr verschiedene. Die in der Farbenfabrikation verwendeten meist nur mageren Tone lassen sich durch einfache, selten zu wiederholende Trockenmahlung auf Mahlgängen, ja selbst Kollergängen, in ein hinlänglich feines Pulver verwandeln, ohne einer nachträglichen Sichtung, die übrigens mit besonderen Schwierigkeiten verbunden sein würde, zu bedürfen. Die Aufbereitung des Kaolins, die in einer mehr oder minder sorgfältig durchzuführenden Schlämmbehandlung besteht, ist kaum Gegenstand der Farbenfabrikation, sondern gehört in das Gebiet der Tonwaren- und Porzellanindustrie.

Bei der Eigenart und der ungeheuren Masse des Vorkommens der Tonarten ist, wenn der Abbau mit genügender Aufmerksamkeit geschieht, eine besondere Aufarbeitung der in der Farbenfabrikation verwendeten Tonsorten in den meisten Fällen überhaupt überflüssig, da so reine Produkte bezogen werden können, daß ein einfaches Anrühren mit Wasser und Durchlassen der flüssigen Masse durch ein feines Sieb, wobei Sand, Steinchen usw. zurückgehalten werden, genügt, um die betreffenden Tonarten als Substrate für Farben geeignet zu machen.

Eigenschaften und Verwendung.

Für die technische Verwendung der Tone in der Farbenfabrikation sind ihre Farbe und bis zu einem gewissen Grade auch ihre Plastizität (Bindevermögen) maßgebend. Reine Tone sind weiß, andere Färbungen sind auf ganz bestimmte Beimischungen, von denen außer Eisenoxyd und Eisenoxydul hauptsächlich auch organische Stoffe in Betracht kommen, zurückzuführen. Die Verwendung gefärbter Tone zu Zwecken der Farbenfabrikation richtet sich natürlich nach der Färbung der damit herzustellenden Produkte, derart, daß zur Erzeugung sehr heller und feuriger Farben, außer den rein weißen Tonsorten, nur noch leicht gelblich, grünlich oder bläulichgrau gefärbte, diese aber auch nur in beschränktem Maße, zur Anwendung gelangen, während die dunkler gefärbten nur zur Her-

stellung dunkler Farbtöne dienen können. Wegen der ungemein schwierigen Bearbeitung der fetten Tone im nassen Zustande sowohl, wie auch im trockenen, verwendet man solche in den Farbenfabriken, wie schon bemerkt, nicht gerne, sondern zieht um so mehr die mageren vor, als sie gewöhnlich auch viel reinere und lebhaftere Färbungen geben. Außerdem ist die Fähigkeit, basische Farbstoffe — worauf es vorwiegend ankommt — aufzunehmen bei den fetten Tonen im allgemeinen durchaus nicht größer, als bei den mageren.

Die Eigenschaften, welche die zu Farbenzwecken dienenden Tonsorten besitzen sollen, bestehen in erster Linie neben einer möglichst reinweißen Färbung auch in einer schnellen und sehr feinen Verteilbarkeit mit Wasser zu einem nicht plastischen Brei, welcher nach erfolgter Anfärbung durch organische Farbstoffe sich rasch auswaschen, leicht filtrieren und pressen läßt, und nach dem Trocknen nicht so fest zusammenbackt, daß das Vermahlen der Brocken mit außergewöhnlichen Schwierigkeiten verknüpft ist. Diese Vorzüge kommen in mehr oder minder hohem Maße den verschiedenen Mergelarten und den unter der Bezeichnung „Walkerde“ zusammengefaßten Tonarten zu, und tatsächlich finden deren zahllose Abarten in der heutigen Farbenfabrikation eine ungemein verbreitete Anwendung. Der zum kalk- und wasserechten Fällen von Teerfarbstoffen verwendete sogenannte Fixierton wirkt durch den Gehalt und die Art der Bindung der Kieselsäure. Da das Vorkommen dieser Erden ein so allgemeines ist, daß fast jede Farbenfabrik brauchbare Sorten davon in unmittelbarer Nähe hat, und diese meist rein lokale Bezeichnungen führen, so ist es hier ganz unmöglich, nähere Angaben über Charakter und Vorzüge zu machen. Die Interessenten müssen sich auf Grund von Versuchen ein eigenes Urteil über die Brauchbarkeit ihnen zu Gebote stehender Rohprodukte bilden.

Ein Versetzen trockener Farben mit pulverförmigen Tonen, wie Kaolin, weißem Bolus usw. findet heutigen Tages in den Farbenfabriken nur in den seltensten Fällen statt, aus Ursachen, die in der Eigenart dieser Rohstoffe liegen. Hierher gehören besonders die schwierige Verteilbarkeit aller Tonsorten, welche bis zur Erzielung einer einheitlichen Färbung des trockenen Gemisches eine sehr scharfe Mahlung bedingt, wodurch meistens die Lebhaftigkeit der Färbung in Frage gestellt wird; ferner die Fettigkeit vieler Tonarten, die das Vorhandensein auch geringer Mengen davon in den fertigen Gemischen bei dem Ausstriche einer Probe leicht erkennen läßt. Der Hauptgrund mag aber der sein, daß alle Tone, mit Öl aufgestrichen, entweder gar nicht oder nur äußerst langsam trocknen, welcher Nachteil natürlich auch auf die tonhaltigen Mischungen mit Mineralfarben in sehr merklicher Weise übergeht.

Für alle jene Farben und Farblacke, welche ausschließlich zu Leimanstrichen bestimmt sind, also in der Tapeten- und Buntpapierfabrikation, in der Spielwarenindustrie usw. Verwendung finden

sollen, ist ein Zusatz von Ton nur vorteilhaft, weil dadurch die Deckkraft und Verdruckbarkeit und die Möglichkeit eines glatten gleichmäßigen Aufstriches solcher Farben wesentlich erhöht wird. Die Auswahl der hierzu passenden Tonsorten ist jedoch auch hier mit größter Sorgfalt vorzunehmen, da sich viele fette Tone und unter diesen ganz besonders das Kaolin nicht immer eignen.

Von den übrigen für die Farbentechnik noch wichtigen Eigenschaften einzelner Tonsorten ist ihr Gehalt an Eisenoxydhydrat oder Eisenoxyd, die ihnen sowohl mechanisch beigemischt sein können, als auch chemisch gebunden in ihnen vorhanden sind, zu erwähnen. Enthalten solche Tone viel Eisenoxydhydrat, so besitzen sie eine entsprechend gelbe Färbung und bilden dann die ziemlich verbreitet vorkommenden tonigen Ockerarten. Ist den Tonen das Eisen aber als Oxyd beigemischt, so erteilt ihnen dieses eine mehr oder weniger ausgesprochen rötliche bis tiefrote Färbung, in welcher Form sie sich ebenso häufig, wie die gelben, als roter Bolus oder Rötel in der Natur finden. Diese auch als Anstrichfarben gebrauchten Tone sollen eingehender bei den gelben bzw. roten Erden beschrieben werden.

Die reinen Tone besitzen eine weiße Farbe, sind meist von geringem spezifischem Gewichte, weich, leicht zerreiblich, fühlen sich fettig an und lassen beim Anhauchen den sogenannten Tongeruch wahrnehmen. Im Wasser zerfallen sie zu einem Teig von unterschiedlicher Zähigkeit, der beim Trocknen schwindet und mitunter harte, schwer zu zerkleinernde Brocken bildet. Beim vorsichtigen Glühen verliert der reine Ton sein Wasser, vermindert sein Volumen und verwandelt sich in eine harte poröse Masse, den gebrannten Ton. Salzsäure und Salpetersäure wirken auf den reinen Ton nicht ein, von Schwefelsäure wird er jedoch in der Hitze zersetzt, ebenso beim Glühen oder Kochen mit kaustischen Alkalien. Bei sehr hohen Temperaturen für sich geglüht, wird reiner Ton zwar weich, schmilzt aber nicht.

Die Anwendung der verschiedenen Tonarten ist bekannt. Die reinste und feinste Tonart, das Kaolin, bildet das Material zur Herstellung des Porzellans, aus den weniger reinen wird Steingut, Fayence und endlich das gewöhnliche Töpfergeschirr hergestellt.

II. Die gelben Erdfarben.

a) Die in der Natur vorkommenden Eisenverbindungen.

Ocker oder **Ocher,** gelbe Erde, Chamois, Chinesischgelb usw.

Die so zahlreich in der Natur vorkommenden Ockerarten treten in sehr verschiedener Form und Zusammensetzung auf. Im allgemeinen können sie als die Verwitterungsprodukte eisenoxydhaltiger Feldspatarten und ähnlicher Gesteine angesehen werden, und viele

von ihnen lassen sich infolge ihres hohen Gehaltes an kieselsaurer Tonerde ohne weiteres den gefärbten Tonen zuzählen, darunter solche, die daneben noch stark kalkhaltig sind, speziell den Mergelarten. Je nachdem in diesen Tonsorten das Eisen in Form von Eisenoxydhydraten allein oder zusammen mit wechselnden Mengen von Eisenoxyd und Eisenoxyduloxyd, Manganoxyd oder basischem Eisenoxydsulfat vorhanden ist, wechselt ihre Färbung von reingelb bis mattorange und bräunlichrot, und tritt daneben noch ein größerer oder geringerer Gehalt an Calciumcarbonat und organischen Stoffen, oder beiden zusammen auf, so entstehen die helleren und dunkleren Zwischentönungen, die unter sich wieder große Abweichungen zeigen können. Da somit die Färbung der reinen Ockerarten, die für die Farbentechnik natürlich nur in Betracht kommen können, von ihrem quantitativen Gehalte an Eisenoxydhydrat und Eisenoxyd abhängt, so lassen sie sich in zwei Hauptgruppen einteilen, nämlich:

a) in die gelben Ockerarten, Gemische von Ton oder Calciumcarbonat mit Eisenoxydhydrat, und

b) in die rötlichen Ockerarten, welche neben diesen Bestandteilen noch wechselnde Mengen von rotem Eisenoxyd enthalten.

1. Gelbe Ocker.

Vorkommen. Die gelben Ocker finden sich in sehr verschiedener Färbung und Reinheit an vielen Orten meist in nestartigen Ablagerungen im Flözgebirge, am schönsten in Oker bei Goslar, Elbingerode, Tilkerode, Jena, Ransbach im Westerwald, bei Wunsiedel, bei Siegen und in Frankreich. Auch in Thüringen in der Gegend um Saalfeld, Reichenbach i. Vogtland, Großbreitenbach, Königsee und anderen Orten kommen gelbe Ockerarten von mitunter hervorragender Schönheit vor. Von mehr oder minder gutem Aussehen jedoch finden sie sich so ziemlich in allen Ländern der Erde und werden in allen Fällen an ihren Fundorten entweder bergmännisch oder durch Tagebau gewonnen.

Eigenschaften. Von sämtlichen Ockerarten sind die gelben diejenigen, welche im Handel am häufigsten vorkommen und die verschiedenartigsten Bezeichnungen führen. So werden die reineren, besonders feurigen Sorten auch Goldocker, Satinober, Oxydgelb, und wenn sie mit einem Stich ins Grünliche behaftet sind, wohl auch Bronceocker usw. genannt. Wie schon bemerkt, verdanken sie ihre gelbe Färbung einem wechselnden Gehalte an Eisenoxydhydrat. Die Färbung ist um so reiner, je weniger das Eisenoxydhydrat andere Oxydhydrate, unter diesen besonders das braune Manganoxydhydrat, mit sich führt. Durch einen steigenden Gehalt an reinem Eisenoxydhydrat wird nicht nur die Farbe der gelben Ocker eine lebhaftere und intensivere, sondern auch die übrigen Eigenschaften, wie Deckfähigkeit, Weichheit usw. erfahren damit eine wesentliche Steigerung. Das vorhin erwähnte Manganoxyd-

hydrat, ein steter Begleiter der Eisenverbindungen, beeinflußt die Eigenart der gelben Ocker, wenn es in geringen Mengen auftritt, zwar nur wenig, verändert aber bei zunehmendem Gehalte durch seine eigene braune Farbe die Färbung der betreffenden Ockersorten mehr und mehr ins Bräunliche, wodurch deren Handelswert wesentlich zurückgeht. Allerdings eignen sich die bräunlichen Ockerarten durch Vermischen mit gelben oder grünen künstlichen Mineralfarben besser als die reingelben Ocker zur Herstellung der gegenwärtig so beliebten Olivengrüne, jedoch ist ihre Anwendung zu diesem Zwecke im Vergleiche zu ihrem häufigen Vorkommen nur eine geringe zu nennen. Ein zu großer Gehalt an Eisenoxydhydrat erteilt den betreffenden Ockersorten wohl auch eine ausgesprochen bräunliche Färbung, doch wird der Handelswert dadurch keineswegs verringert, denn solche Erdfarben lassen sich durch Zumischen gehaltsärmerer Ockerarten, oder passender weißer Substrate, wie Schwerspat, Kalkspat, Gips, Lithopone, oder gelber Mineralfarben, wie Chromgelb, oft sehr leicht und gefällig anfärben, wobei die Deckfähigkeit der Mischprodukte durch weniger deckende Zusätze nicht einmal nachteilig beeinflußt zu werden braucht, da die einen höheren Gehalt an Eisenoxydhydrat aufweisenden Ockerarten zumeist eine wesentlich höhere Deckfähigkeit besitzen, als sie in der Anstrichtechnik und zu anderen Zwecken verlangt wird.

Dem natürlichen Vorkommen nach unterscheidet man zwischen fetten, d. h. tonhaltigen, und magern oder kalkhaltigen Ockerarten, und beide Arten können wieder bei der gleichen Verwendungsweise, namentlich aber bei ihrer Verarbeitung in Firnis oder Lack hinsichtlich Deck- und Trockenfähigkeit ein sehr abweichendes Verhalten untereinander zeigen. Der vorwiegende Ton- oder Calciumgehalt der Ockererden braucht — entgegen der allgemein verbreiteten Ansicht — durchaus nicht immer in der Verschiedenheit der Fundstätten begründet zu sein, sondern jede Ockergrube ohne Ausnahme fördert Roherden von stets wechselnder Zusammensetzung, derart, daß bald der Ton-, bald der Kalkgehalt in dem geförderten Produkte vorherrscht. Aus diesem Grunde ist zur Herstellung der in den Fabriken vorhandenen Standsorten oder gleichmäßiger Lieferungsmuster ein häufiges Vermischen der Roherden untereinander nicht zu umgehen, und es ist daher durchaus unrichtig, dies notwendige Verfahren, wie es heute vielfach geschieht, für eine Verfälschung bzw. „Schönung" der Ockererden zu erklären. Dies um so mehr, als mit dem Wechsel des Ton- oder Kalkgehaltes naturgemäß auch der Gehalt an Eisenoxydhydrat stetig schwankt und somit die Färbung der geförderten Roherden niemals eine so gleichmäßige ist, wie sie die Verbraucher verlangen.

Die in Fachkreisen immer wiederkehrende Behauptung, daß die tonigen Ockerarten eine größere Deckfähigkeit besitzen als die kalkhaltigen, ist nur bedingungsweise richtig, dann nämlich, wenn der

Eisenoxydhydratgehalt in den verglichenen Sorten prozentual der gleiche ist, ein Fall, der in der Praxis wohl nur höchst selten auftritt. Denn erfahrungsgemäß — und ohne weiteres auch leicht erklärlich — ist der Gehalt der Ockererden an tonigen Substanzen stets erheblich größer als an festen Calciumverbindungen, woraus umgekehrt gefolgert werden kann, daß die mageren Ockerarten prozentual reicher an Eisenoxydhydrat und darum mindestens ebenso deckend sein müssen, wie die tonigen. Auffallende Unterschiede bestehen jedoch bezüglich der Trockenfähigkeit zwischen den mit Firnis oder Lack verarbeiteten tonigen und kalkhaltigen Ockerarten, indem die ersteren, um streichfähig zu werden, im Vergleich zu den mageren Ockerarten eine wesentlich größere Menge von Firnis benötigen und demgemäß die damit hergestellten Anstriche auch viel langsamer und weicher austrocknen. Dieses verschiedenartige Verhalten ist besonders bei der Herstellung von Fußbodenfarben von großer Wichtigkeit.

Obgleich fast alle Ockerarten sich im trockenen Zustande nur schwierig mit anderen Farbkörpern, besonders wenn diese spezifisch leichter sind und in der Mischung den geringeren Bestandteil ausmachen, mischen lassen, so kommen in der Technik doch zahlreiche vorwiegend mit künstlichen Mineralfarben gemischte Ockersorten zur Verwendung. Unter diesen sind die bekanntesten die sogenannten Chromocker, die sich sowohl durch eine verhältnismäßig sehr lebhafte Farbe, als auch durch eine bedeutende Deckkraft und höhere Trockenfähigkeit, als sie den gewöhnlichen gelben Ockerarten eigen zu sein pflegt, auszeichnen. Wie schon der Name sagt, bestehen diese Ockerarten der Hauptsache nach aus einer Mischung reiner Ocker mit entsprechend abgetönten Chromgelben. Im Handel kommen sie von der fast rein hochgelben Färbung bis zum tiefsten Bräunlich-orange vor und werden erhalten, indem man reine Ockersorten mit reinen oder schon mit Schwerspat versetzten Bleichromaten in bestimmten Verhältnissen zuerst auf Kollergängen gut vermischt und die Mischung danach behufs innigerer Verarbeitung durch einen Mahlgang oder eine Schlagmühle laufen läßt. Je nach der gewünschten Tönung der Mischprodukte kann man schwefel-, zitron- oder orangegelbe Bleichromate zu diesem Zwecke verwenden, zu berücksichtigen ist dabei nur, daß sich mit den meisten Ockerarten und den reinen Bleichromaten viel schwieriger eine innige Vermischung erzielen läßt, als mit den spathaltigen. Künstlich hergestellte Ocker kommen auch unter der Bezeichnung „Marsfarben" in den Handel.

Eine wichtige Eigenschaft sämtlicher Ockerarten ist ihre Veränderlichkeit bei höheren Temperaturen. Wie schon bei der Besprechung des Kalzinationsprozesses erwähnt wurde, erleidet die färbende Grundlage, das Eisenoxydhydrat, in der Glühhitze eine Zersetzung, die in dem Verluste seines Hydratwassers besteht, und wodurch es sich in das rote Eisenoxyd verwandelt. Dieser Vorgang

zieht, da auch die übrigen Bestandteile der Ocker, der Hauptsache nach also kieselsaure Tonerde und Calciumcarbonat, durch die Glühhitze verändert werden, notwendigerweise eine vollkommene Veränderung des ursprünglichen Rohproduktes nach sich, die sich außer der roten Färbung auch in einer auffälligen Erhöhung des spezifischen Gewichtes und der Deckfähigkeit des neuentstandenen Körpers äußert. Der chemische und physikalische Vorgang, der beim Brennen des Ockers stattfindet, wurde schon auf Seite 123 eingehender erklärt, so daß hier nur noch von der äußerlichen Veränderung der Ocker die Rede zu sein braucht.

Trotzdem durch die Kalzination der größte Teil der organischen Stoffe, die in den unreinen Tonen — hier also den tonigen Ockerarten — immer vorhanden sind, und die den letzteren ihre grünstichige Färbung erteilen, verbrannt wird, zeigen die gebrannten Ocker doch niemals eine rein rote Färbung, sondern diese ist stets mit einem mehr oder weniger starken Stich ins Bräunliche behaftet. Wie schon früher erwähnt, rührt diese Erscheinung von einem Gehalte der Ocker an Manganoxydhydrat her, dessen Färbung bei den ungebrannten Ockern nicht so auffällig zu Tage tritt, als nach deren Kalzination, welche die Überführung des bräunlichen Manganoxydhydrates in das intensiv rotbraun gefärbte Manganoxyd zur Folge hat. Die Lebhaftigkeit der Färbungen, die nach dem Brennen der Ocker erhalten werden, hängt ausschließlich von der Zusammensetzung der einzelnen Ockerarten selbst ab, und kann weder durch die Dauer des Kalzinationsvorganges, noch die dabei eingehaltenen Hitzegrade beeinflußt werden, eine Tatsache, die in der Natur der Glühprodukte — hier vorwiegend also Eisenoxyd, welches bei bestimmten Graden eine weitere Veränderung nicht mehr erleidet — ihre Erklärung findet[1]. Als Regel kann daher nur gelten, daß lebhaft gelb gefärbte Ocker durch das Brennen eine entsprechend tiefer rötliche Färbung erhalten, und umgekehrt, weniger lebhafte auch eine entsprechend matter rötliche. Ein Zusatz von Kochsalz, wie er nach manchen Vorschriften empfohlen wird, kann beim Brennen der Ocker wahrscheinlich nur den Zweck haben, die Temperatur — ob mit wirklich praktischem Erfolge, mag hier unerörtert bleiben — einigermaßen konstant zu erhalten. Allerdings kommen einige Ockerarten vor, welche bei anhaltender Überhitzung sehr mißfarbig (graubraun) werden können, hierzu zählen vorwiegend jene, die einen übermäßigen Gehalt an Calciumcarbonat aufweisen. Solche Ockerfarben geben auch bei vorsichtigstem Brennen keine angenehm rötliche Tönung und sind deshalb von dieser Behandlung am besten auszuschließen.

Außer ihrer Färbung erleiden die meisten Ockerarten auch in ihrer Deckfähigkeit und ihrem spezifischen Gewichte durch die Kal-

[1] Vergl. hierzu: Rose. Die Mineralfarben. S. 208, wo die gegenteilige Ansicht vertreten wird, unter Berufung auf Bouchonnets Versuche aus den Jahren 1911 und 1912.

zination eine bemerkenswerte Veränderung. Während die Deckfähigkeit gewöhnlich auffällig größer wird, verringert sich das Volumen des Glühproduktes und dieses wird meistens spezifisch schwerer, so daß also offenbar im allgemeinen erstere Erscheinung eine natürliche Folge der letzteren, oder umgekehrt ist. Aber nicht allen Ockerarten kommt dieses Verhalten im gleichen Maße zu, eine Ausnahme machen auch hier die viel Ton enthaltenden Sorten, deren Volumen sich bedeutend verringern kann, ohne daß dadurch die Deckfähigkeit eine wesentliche Steigerung erfährt. Der Grund hierfür liegt in dem sogenannten „Schwinden" der Tone bei hohen Temperaturen, das nur selten mit einer nennenswerten Steigerung der Deckfähigkeit (in Öl) verbunden ist. Von einer solchen kann daher nur bei jenen Ockerarten die Rede sein, welche entweder zum weitaus größten Teile aus Eisenoxydhydrat bestehen, oder neben tonartigen Beimischungen auch noch ansehnliche Mengen organischer Stoffe enthalten, deren Verbrennen eine Verringerung des Volumens bewirkt, wodurch die dem entstandenen Eisenoxyd eigentümliche bedeutende Deckkraft besser zur Geltung kommt.

Aus allem Gesagten geht hervor, daß bei der Auswahl der zum Brennen geeigneten Ockerarten bestimmte Regeln und Anhaltspunkte nicht gut gegeben werden können, ja nicht einmal gründliche Fachkenntnisse und Erfahrungen allein genügen, solange man nicht durch entsprechende Vorversuche die Eigenart der betreffenden Ockersorte festgestellt hat.

Gleich der Deckfähigkeit zeigt auch das Trockenvermögen der gebrannten Ocker in Firnis eine wesentliche Verbesserung, eine Erscheinung, welche sowohl auf die Eigenart des Eisenoxydes, als auch auf den Verlust des Hydratwassers der Tone, sowie auf die Zerstörung der organischen Bestandteile oder mit anderen Worten, auf die härtere Beschaffenheit der Glühprodukte, die zum Anstrich einer weit geringeren Menge von Firnis bedürfen, zurückgeführt werden muß. Zuweilen kann es aber auch bei manchen gebrannten Ockersorten vorkommen, daß ihre Firnisanstriche nicht nur äußerst langsam trocknen, sondern im Freien sehr leicht und vollständig durch den Regen abgewaschen werden. Diese fatale Eigenschaft zeigen zumeist jene Ockerarten, die vor dem Brennen erhebliche Mengen kohlensauren Kalkes enthielten. Durch das Glühen wird dieser in Ätzkalk übergeführt, der, wenn er sich nicht durch längeres Lagern wieder in Calciumcarbonat zurückverwandeln konnte, mit dem Firnis eine in Wasser leicht lösliche Seife bildet, wodurch die dünne Streichschicht sehr bald der Zerstörung anheim fällt.

2. Rötlicher Ocker.

Vorkommen und Eigenschaften. Gegenüber den gelben Ockern sind die roten nur von untergeordneter Bedeutung. Hinsichtlich ihrer Färbung stehen sie zwischen den gelben Eisenoxyd-

hydraten und den reinen Eisenoxydfarben und können auch, wie vorhin beschrieben, durch Kalzinieren der ersteren erhalten werden, stellen sich dann aber wesentlich teurer, als die durch Tagebau gewonnenen. Dies mag mit der Hauptgrund sein, daß die natürlichen roten Ockerarten zu wohlfeileren Anstrichfarben den gebrannten vorgezogen werden.

Die roten Ockerarten kommen im Mineralreiche in weniger brauchbarer Qualität sehr verbreitet, wenn auch in Lagern von mäßiger Ausdehnung oder verschieden starken Schichten vor. Bessere Sorten finden sich am Roten Berg bei Saalfeld, in Hessen, im Nassauischen, am Oberharz, in Böhmen, England, Frankreich usw. und stets ist ihr Auftreten in derben, oft tonigen Massen, von geringer Festigkeit und erdigem Bruche.

Hinsichtlich ihrer allgemeinen Eigenschaften unterscheiden sie sich wenig von den gelben und bräunlichen Ockererden, ein Unterschied besteht nur in der Farbe. Je nach der Zusammensetzung ist diese matt gelblich- oder bräunlichrot, von meist geringer Tiefe. Ihre rötliche Färbung verdanken sie, wie schon verschiedentlich hervorgehoben wurde, dem ungemein wechselnden Gehalte an fertig gebildetem Eisenoxyd, neben dem zumeist beträchtliche Mengen von Ton und kohlensaurem Kalk und geringe Mengen von Eisen- und Manganoxydhydrat auftreten. Die Veränderung, welche die roten Ockerarten durch die Kalzination erleiden, ist daher auch nur sehr gering und beschränkt sich, von der Überführung des Eisenoxydhydrates in Oxyd abgesehen, nur auf diejenige der Tonerde, so daß also weder eine Verbesserung des Farbentones noch der übrigen Eigenschaften durch das Kalzinieren solcher Ocker erwartet werden darf. Mit einigen wenigen Ausnahmen erfahren die natürlich vorkommenden roten Ocker also auch nach dem Brennen keine weitere Aufbereitung, sondern werden zumeist nur einer Mahlung, seltener einer regelrechten Schlämmbehandlung unterzogen. Je nach dem Orte ihrer Gewinnung oder ihres Vorkommens oder je nach ihrer lebhafteren oder dunkleren Färbung führen die roten Ocker verschiedene Handelsbezeichnungen. Die mit ihnen hergestellten Firnisanstriche sind, obgleich sie gewöhnlich sehr langsam trocknen, im allgemeinen von recht guter Haltbarkeit. In der Tapetenfabrikation und anderen Industrien finden die natürlichen roten Ocker, wenigstens als Farben für sich, nur noch eine sehr geringe Anwendung, ausgedehnter ist dagegen ihr Verbrauch zur Herstellung von Mischungen aus anderen Ockerarten und roten Eisenoxydfarben.

Terra di Siena, Terra ombre, Italienische Erde, Mahagonibraun, Acajoulack.

Die unter diesen Bezeichnungen im Handel vorkommende Erdfarbe gehört sowohl ihrer Zusammensetzung, als auch ihrem Aussehen nach ebenfalls zu den Ockerfarben. Ihre bekanntesten Fund-

orte sind in Toskana und am Harz, auch in Nordamerika. Durch Tagebau gewonnen, bildet sie dunkelbraun bis gelblichbraun gefärbte, mitunter sehr harte Brocken und Stücke von muscheligem und glänzendem Bruche, die sich durch Zerreiben in ein hochgelbes bis bräunlichgelbes Pulver verwandeln lassen. Die Färbung dieses Pulvers ist viel feuriger und satter, als diejenige jeder anderen Ockerart. Die Terra di Siena ist das reinste in der Natur vorkommende Eisenoxydhydrat und gleicht dem künstlich dargestellten sowohl in der Zusammensetzung, als auch dem Äußeren nach vollkommen. Ein größerer Gehalt an Ton ist selten vorhanden, doch finden sich andere Verunreinigungen, wie Sand, Quarz und organische Stoffe.

Ihrer Zusammensetzung entsprechend, erleidet die Terra di Siena durch das Brennen eine bedeutende Veränderung, sowohl der Form als auch hauptsächlich der Färbung nach, welch letztere, je nach der Reinheit des Rohproduktes, eine braune, rötliche, orangerote bis tief dunkelrote werden kann. Da nach Gentele's Untersuchungen die einzelnen Sienaerden neben Eisenoxydhydrat mitunter noch beträchtliche Mengen von Schwefelsäure enthalten sollen, so läßt sich die mannigfaltige Farbenveränderung vielleicht auch auf diesen Umstand zurückführen, indem die durch das Glühen entstandenen Zersetzungsprodukte der Schwefelsäure vielleicht die Bildung verschieden gefärbter Oxydationsstufen des Eisenoxydes veranlassen.

Während die übrigen Ockerarten schon im ungebrannten Zustande leidliche Deckfarben bilden, und ihre Deckkraft durch das Glühen noch bedeutend verbessert werden kann, besitzt die Terra di Siena in beiden Fällen nur eine geringe Deckfähigkeit, steht also den sogenannten transparenten oder lasierenden Farben näher und findet als solche ausschließlich Verwendung. Ihre Eigenschaft, im Firnisaufstriche erheblich nachzudunkeln, teilt sich auch den mit Sienaerde hergestellten Mischungen mit. Zum Anreiben in Firnis erfordert ungebrannte Terra di Siena zur Erreichung der gewöhnlichen Konsistenz der Ölfarben etwa ein Drittel ihres Gewichtes an Firnis, im gebrannten Zustande dagegen weniger, ungefähr 25 %, und die Anstriche selbst trocknen, in dickeren Schichten aufgetragen, ziemlich langsam, in dünneren Lagen aber verhältnismäßig viel rascher. Die angeriebene Farbe findet im Buch- und Steindruck, sowie in der Kunstmalerei vielfache Anwendung, und zwar entweder für sich allein oder in Gemischen mit organischen Farblacken, wobei die Terra di Siena zumeist die Rolle des Substrates spielt, auf welches die organischen Farbstoffe niedergeschlagen werden. Ein solcher Lack ist der im Buchdruck und in der Lithographie allgemein bekannte Acajoulack. Sowohl dieser als auch die natürliche und gebrannte Terra di Siena kommen im Handel vorwiegend in Form von viereckigen Stücken, von Hütchen, gerippten Täfelchen und in Pulverform vor.

Die Aufbereitung der Ockerarten ist, je nach der physi-

kalischen Eigenart der Rohprodukte, eine sehr verschiedene. So kommen z. B. viele von ihnen in solch reinem Zustande vor, daß sie nach dem Trocknen ohne weiteres einer einfachen Mahlung auf Mahlgängen oder Kugelmühlen, in manchen Fällen sogar auch nur auf dem Kollergange zu unterziehen sind, um ein feines, technisch vollkommen brauchbares Pulver zu ergeben. Anderseits können andere Rohocker aber auch wieder von so toniger Beschaffenheit sein, daß ihre Vermahlung, selbst bei Abwesenheit von sandigen und anderen Bestandteilen, unmöglich ist. Solche Ockerarten können dann nur in Mischungen mit anderen, weniger tonhaltigen, zu einem entsprchend feinen Pulver verarbeitet werden. Die meisten Rohocker werden jedoch, und zwar gewöhnlich gleich in der nächsten Nähe ihrer Fundorte, einer regelrechten Schlämmbehandlung unterworfen und können dann von den Farbenfabriken zur Weiterverarbeitung in Gestalt weicher Brocken von den Schlämmereien bezogen werden.

Ein anschauliches Bild, wie das Schlämmen des natürlichen Ockers in Thüringen in der Nähe von Saalfeld betrieben wird, gibt ein Artikel der Deutschen Industriezeitung (Jahrg. 1879, S. 324), der des Interesses halber in seinen Hauptzügen hier wiedergegeben werden möge.

Zuerst sucht man die bei der Gewinnung von allen nichtfärbenden Elementen getrennte Roherde durch längeres Liegen im Freien, besonders aber durch Überwinterung, wesentlich zu verbessern, d. h. ihre sonst gewöhnlich recht schwierige Zerteilung zu vereinfachen. Zum Teil kann man sie erst nach Jahren in die Fabrikräume bringen, um sie einer rein mechanischen, der größeren oder geringeren Härte entsprechenden Behandlung zu unterwerfen. Die schwieriger oder überhaupt nicht zerreibbare Erde, welche im ganzen einen geringen Prozentsatz ausmacht, gelangt unter ein Stampf- oder Pochwerk und wird dann entweder durch einen stetig zulaufenden Wasserstrahl abgeschwemmt und nach Absetzung ungenügend zerkleinerter Teile in Kästen dem Absetzen überlassen, oder es wird das auf eine bestimmte Korngröße gebrachte Mineral auf Naßmühlen mit Wasser fein vermahlen und geschlämmt. Die Hauptmasse der Farberden wird jedoch ohne weitere Vorbereitung dem Schlämmen unterworfen.

Die Schlämmarbeit wird im wesentlichen durch einen Zylinder von $1\frac{1}{2}$ m Höhe und 0,75—1 m Durchmesser ausgeführt, in dessen Mitte eine eiserne Welle mit zahnbesetzten Armen sich dreht und bei 25—30 Touren pro Minute die Beschickung aus Wasser und Farbe heftig umrührt. Der dünne Schlamm läuft durch ein seitlich oben angebrachtes Rohr ab, und die am Boden sich ansammelnden groben Verunreinigungen werden durch eine möglichst tiefliegende Öffnung zeitweilig entfernt. Die Einrichtungen zum Absetzen des gröberen und feineren Schlammes sind die bekannten. Die vollständige Trocknung des Farbenschlammes verläuft nicht ohne Schwierigkeit, da

der Wassergehalt auch nach mehrtägigem, ruhigem Stehen dem Gehalt an Trockensubstanz durchschnittlich gleichkommt, bei sehr tonhaltigen Ockern sogar ein Mehrfaches betragen kann. Zur teilweisen Entwässerung schlecht absetzender Ockerarten dienen vorwiegend die Filterpressen, seltener Zentrifugen, deren Leistungen in diesem Falle erheblich geringer sind. Nach vorläufigem Entwässern wird der ziemlich steife Teig auf sogenannte „Auftragbretter" von etwa 1,20 m Länge und 0,25 m Breite (Fig. 21) verteilt und auf Trockengerüsten im Freien getrocknet. Eine mittlere Farbenfabrik mit einer Produktion bis zu 250000 kg geschlämmter Ockererde bedarf, um diese Menge im Freien trocknen zu können, 60—70 Trockengerüste mit je 100 Stück Auftragbrettern. Die lediglich getrockneten, also noch in regellosen Brocken befindlichen Farben genügen nur selten den Ansprüchen der Verbraucher, der Wunsch nach feucht pulverisierter Ware ist vielmehr ein ganz allgemeiner. Und da die Ware in diesem Zustande ein viel ansprechenderes Äußere annimmt, bequemere Verpackung und Zusätze hellerer oder dunklerer Sorten gestattet, so begegnen sich hier die Interessen der Fabrikanten und Verbraucher. Zum Pulverisieren der geschlämmten Ockerarten sind sowohl Kollergänge, wie auch gewöhnliche Mahlmühlen geeignet, zum Sortieren oder Sichten dienen dagegen ausschließlich Chasseure (Fig. 41). Mit Hilfe eines unausgesetzt arbeitenden Elevatorwerkes (Transporteur) lassen sich täglich auf den Chasseuren, je nach der fetteren oder mageren Beschaffenheit der betreffenden Ockersorten, 1000—2000 kg gut trockener Ware sichten.

Außer den bis jetzt beschriebenen Ockern kommen im Handel auch noch ockerartige Farben, die unter der allgemeinen Bezeichnung „Schlammocker" zusammengefaßt werden können, vor, und die als Nebenprodukte der Alaun- und Vitriolgewinnung nicht eigentliche Erdfarben im gewöhnlichen Sinne sind. Der sogenannte Alaunschlamm setzt sich in den meisten Alaunwerken beim Abdampfen der Rohlaugen in Form eines kristallinisch körnigen, gelben Niederschlages ab und besitzt annähernd dieselbe Zusammensetzung wie das basische Ferrisulfat, das beim längeren Stehen einer Eisenvitriollösung an der Luft ausgeschieden wird. Die aus den Alaunrohlaugen abgesetzte Verbindung ist jedoch gewöhnlich noch mit ansehnlichen Mengen von Calciumsulfat (Gips) gemengt, der bei der Konzentration der Laugen mit niederfällt. Beim Glühen verliert der getrocknete Alaunschlamm zunächst sein chemisch gebundenes Wasser, wird dunkelrot und gibt bei weiterem Erhitzen sämtliche Schwefelsäure ab. Im Glührückstand findet sich rotes Eisenoxyd.

Der sogenannte Vitriol- oder Grubenocker wird als hellgelber Satz oder Niederschlag beim Auslaugen der zur Eisenvitriolgewinnung dienenden, verwitterten Eisenkiese in den Auslaugebehältern erhalten, oder er entsteht in größeren Mengen aus dem

Grubenwasser, das sich in den Schwefelkiesgruben und alten Stollen häufig ansammelt. Diese gelben, schlammartigen Niederschläge gleichen vollkommen den Ockern, müssen aber, da sie nur eine unbedeutende Deckfähigkeit besitzen, stets einer geeigneten Bearbeitung unterworfen werden. Sie enthalten im ungebrannten Zustande neben Eisenoxydhydrat noch ansehnliche Mengen (bis zu 16 %) Schwefelsäure, haben also ungefähr die gleiche Zusammensetzung wie die natürliche Terra di Siena. Beim Glühen gehen sie ebenfalls in Eisenoxyd über, wobei sie mehr als ein Drittel ihres Gewichtes verlieren.

An den Orten, wo sich die Grubenocker in größeren Mengen finden, werden sie in Wasser aufgerührt und in entsprechend große, in die Erde gegrabene Gruben abgelassen, in denen das Wasser nach und nach versickert und der Ocker als steifer Brei zurückbleibt.

III. Die roten Erdfarben.

Abgesehen von dem natürlichen Zinnober, der in der Technik vollständig durch den künstlichen verdrängt ist, ist die Anzahl der sich in der Natur fertig vorfindenden roten Mineralien, die sich als Farben eignen und demnach als Erdfarben in des Wortes strengster Bedeutung aufzufassen sind, eine äußerst geringe und beschränkt sich auf die mehr oder weniger eisenoxydhaltigen Tonarten, von denen der rote Bolus, Rötel oder auch Rotkreide eigentlich der einzige Vertreter ist. Der Roteisenstein, ein Eisenerz von blutroter Färbung, kann als Farbe wohl nicht in Betracht kommen, da er vor anderen, viel leichter und billiger herzustellenden roten Eisenverbindungen keine Vorzüge besitzt, ebenso nicht der Eisenglimmer, der sich zwar leichter als jener zu einem feinen Pulver vermahlen läßt, in diesem Zustande aber immer noch einen auffallend fettigen, violetten Glanz besitzt, der seiner Verwendung als Farbe sehr ungünstig ist.

Die roten natürlichen Mineralfarben, also ausschließlich Eisenoxydverbindungen von unterschiedlicher Reinheit, lassen sich einteilen in solche, welche

a) schon fertig gebildet in der Natur vorkommen: Roter Bolus oder Rötel, und

b) erst durch entsprechende Bearbeitung natürlich vorkommender Eisenerze gewonnen werden: Eisenmennige, Oxydrot, Englischrot, Caput mortuum usw.

a) Roter Bolus (Rötel, Rotkreide).

Der gewöhnliche rote Bolus, auch Rötel oder Rotkreide genannt, ist eine sehr viel Eisenoxyd enthaltende und dadurch hell- bis tiefdunkelrot gefärbte Tonart. Solche Tone finden sich in Lagern und Schichten von ziemlicher Mächtigkeit vorwiegend im bunten Sand-

stein, in weniger bedeutenden Mengen auch im Lias. Die bekanntesten Fundorte des roten Bolus sind bei Wunsiedel in Bayern, bei Striegau in Schlesien, Scheibenberg in Sachsen, bei Göttingen, am Rhein, bei Karlsbad usw. Der sogenannte armenische Bolus oder die Lemnische Erde wird in fettigglänzenden, mehr oder weniger harten und derben, bräunlichroten Massen, in Armenien, auf den Inseln Lemnos, Malta, in Ungarn, Sachsen, Schlesien usw. gefunden. Als häufigste Verunreinigung führt er wechselnde Mengen von Sand, größere Quarzsplitter, seltener organische Stoffe oder anders gefärbte Tonarten.

Im allgemeinen kommen dem roten Bolus, außer der Färbung, alle Eigenschaften der gewöhnlichen Tonarten zu: Er zerfällt, mit Wasser übergossen, zu einem knetbaren Teige, wird beim Glühen, ohne wesentlich seine Farbe zu verändern, durch Abgabe des mechanisch oder chemisch gebundenen Wassers, bedeutend härter, für die Behandlung mit Wasser weniger geeignet usw.

Infolge seiner leichten Verteilbarkeit in Wasser kann der rohe Bolus durch Schlämmen von den mechanisch beigemengten natürlichen Verunreinigungen befreit werden, was allerdings nur selten geschieht, zumeist wird er nach einer oberflächlichen Trocknung in derselben Gestalt, wie er sich in der Erde findet, mitunter in zentnerschweren Blöcken, in den Handel gebracht. Seine bekannteste Verwendung findet er als Wasserfarbe zum Anstrich auf Kalkwänden, Holzverschlägen usw. Mit weißen Körpern, Kalk, Gips usw., gemischt, gibt er angenehme fleisch- oder pfirsichblütrote Töne. Schön lebhaft ziegelrote bis dunkelrote, besonders reine Sorten werden zur Fabrikation von Rotstiften oder, in passende Stücke zersägt, als Rötel zum Schreiben benützt. Als Ölfarbe ist der rohe rote Bolus unverwendbar, im gebrannten Zustande bildet er jedoch eine Masse, die mitunter als sogenanntes Steinrot zu Firnisanstrichen dienen kann.

b) Die durch Kalzination gewonnenen Eisenoxydfarben.

Die in dem folgenden Abschnitte beschriebenen roten Eisenoxydfarben sind zum Teil Hüttenprodukte oder das Erzeugnis chemischer Fabriken, und zwar meistens nur Nebenprodukte; zum Teil werden sie aber auch durch Kalzination gewisser in der Natur vorkommender Eisenerze in ganz bedeutenden Mengen gewonnen. Die häufigsten hierbei zur Verwendung kommenden Eisenerze sind:

1. Roteisenerz (Eisenglanz), Fe_2O_3, Roteisenstein, die derbe oder erdige Abart des natürlichen Eisenoxydes, findet sich in Gängen und Lagern im älteren Gebirge und heißt je nach seiner physikalischen Eigenart Glaskopf, Blutstein, Eisenrahm, Eisenocker. Mit Kieselerde gemengt, heißt der Roteisenstein Ton- oder Kieseleisenstein, mit Kalkverbindungen gemischt Minette.

Der Eisenglanz ist kristallisiertes Eisenoxyd. Alle Roteisenerze besitzen eine mehr oder weniger ausgeprägte rote Färbung und eignen sich fast alle zur Herstellung der Eisenoxydfarben.

2. Rasenstein, Wiesenerz, Morasterz, Sumpferz, Limonit, Seeerz findet sich im Alluvium in der norddeutschen Ebene, in Bayern usw. in knolligen oder schlammartigen Massen von brauner oder schwarzer Farbe vor und besteht der Hauptsache nach aus Eisenoxydhydrat und Eisenoxydulhydrat mit wechselnden Mengen von Manganoxyd, Phosphorsäure, organischen Bestandteilen, Sand usw.

3. Brauneisenerz, $H_2Fe_2O_4$ bis $H_6Fe_2O_6$, entsteht durch die Einwirkung von Luft und kohlensäurehaltigem Wasser aus dem Spateisenstein, $FeCO_3$.

Eisenmennige.

Zur Herstellung der unter diesem Namen im Handel vorkommenden und 52—88 % reines Eisenoxyd enthaltenden Farbe aus einem der oben angeführten Eisenerze werden die bestgeeigneten Sorten ausgesucht und in einem Flammofen, ähnlich dem Seite 126 und 127 beschriebenen, stark durchglüht, bis das chemisch gebundene Hydratwasser ausgetrieben ist und die Erze selbst, wenn sie erkaltet sind, ein bläulichrotes Aussehen angenommen haben. Die hierbei einzuhaltenden Temperaturen, sowie die Zeitdauer der Kalzination, richten sich nach der Beschaffenheit und Zusammensetzung der Eisenerze und sind für jede einzelne Gattung durch Vorversuche festzustellen. Als Regel kann hier vielleicht gelten, daß diejenigen Erze, welche große Härte und ein sehr festes Gefüge besitzen, eine entsprechend höhere Temperatur bei längerer Zeitdauer der Kalzination erfordern, als z. B. der losere Raseneisenstein, um ihr Hydratwasser abzugeben. Auch die Form und die Größe der Stücke, wie sie zur Kalzination gelangen, spielt dabei natürlich eine nicht unwesentliche Rolle.

Die Wirkung des Kalzinierens ist, je nach der physikalischen Natur der Erze, eine verschiedene. Während dieselben Gattungen zuweilen ihre Härte und feste Struktur beibehalten und nur ihre Färbung und ihre spezifische Schwere verändern, werden sie ein andermal nach dem Glühen viel poröser und weicher, so daß sie teilweise sogar in Pulver zerfallen, oder doch in einen solchen Zustand gelangen, der ihre Zerkleinerung ganz bedeutend erleichtert. Wieder andere, von Natur aus weichere Erze, wie Raseneisenstein, sintern zusammen, werden hart und spröde, mitunter glasig, und erschweren dadurch die Zerkleinerungsarbeit. Es lassen sich somit bestimmte Anhaltspunkte, wie die Glühprodukte für die nachfolgende Bearbeitung passend erhalten werden können, allgemein ebensowenig geben, als das Kalzinationsverfahren durch bestimmte Maßnahmen in diesem Sinne überhaupt geregelt oder für eine jedesmalige Charge

ein und desselben Minerals immer gleichmäßig gestaltet werden kann, obgleich sich natürlich die weitere Aufbereitung der Glühprodukte ausschließlich nach der Beschaffenheit, in welcher sie aus der Kalzination hervorgehen, richten muß. Man nimmt daher zweckmäßig schon immer gleich nach dem Brennen eine Trennung der fehlerhaften Brände von den gut gelungenen vor und verarbeitet dann die gesammelten Partien jede für sich weiter.

Während die weicheren Glühprodukte direkt einer einfachen oder wiederholten Trockenmahlung auf den gewöhnlichen Mahlgängen (mit französischen Steinen) unterzogen werden, zerkleinert man die härteren oder sehr harten vorerst auf Pochwerken, Brechmaschinen oder Kollergängen und unterwirft sie danach einer möglichst erschöpfenden Schlämmung. Zu diesem Zwecke kann man sowohl gleich Pochwerke mit Schlämmvorrichtung, als auch Naßmühlen verwenden, und der Schlämmverlauf selbst unterscheidet sich dann im übrigen von den schon wiederholt beschriebenen Methoden in keiner Weise. Die in den Schlämmbottichen gewonnene, höchst fein verteilte Eisenmennige wird gewöhnlich ohne vorheriges Filtrieren, in Form eines zähen Schlammes auf den Seite 115 beschriebenen Trockenherden bis zu höchstens 2—3 % Wassergehalt ausgetrocknet. In diesem Zustande bildet das Eisenoxyd dann mürbe, mit der Hand leicht zerdrückbare Brocken, die sich auf Schlagmühlen ohne Schwierigkeit wieder in ein feines Pulver — die Eisenmennige des Handels — verwandeln lassen.

In manchen Fabriken schlägt man den umgekehrten Weg zur Herstellung der Eisenmennige ein. Die Roherze werden, je nach ihrer Härte, zuerst auf Poch- oder Brechmaschinen, Kollergängen oder Balancemühlen zerkleinert, dann geschlämmt und nach dem Trocknen in eisernen Zylindern geglüht. Das Ergebnis bleibt bei beiden Methoden das gleiche, und fraglich ist dabei nur, welche Behandlung die wohlfeilere ist.

Gegenwärtig kommen auch bedeutende Mengen von Eisenmennige aus Kiesabbränden, wie solche beim Verbrennen von Pyriten zur Schwefelsäurefabrikation in großen Massen abfallen, in den Handel. Bekanntlich spaltet sich der Pyrit (Eisenkies FeS_2) bei seiner Verbrennung an der Luft infolge Oxydation in Eisenoxyd und gasförmiges Schwefeldioxyd: $2\,FeS_2 + 11\,O = Fe_2O_3 + 4\,SO_2$; dieses wird in die Bleikammern geleitet, während jenes in Form von unregelmäßigen, sehr verschieden harten und schweren, bläulich- oder bräunlichroten Brocken, untermischt mit geringen Mengen rein rotgefärbter Anteile, zurückbleibt. Da man anfangs keine Verwendung für diese sogenannten Kiesabbrände hatte, so sammelten sich schließlich ganz bedeutende Massen davon in der Nähe der Schwefelsäurefabriken an, wobei die Ablagerungen im Laufe der Zeit eine Art Verwitterungsprozeß durchmachten. Durch atmosphärische Einflüsse wurde ein Teil der in den Kiesabbränden noch

vorhandenen, vielfältigen Schwefelungsstufungen des Eisens zu Eisenvitriol oxydiert, der allmählich vom Regen ausgewaschen wurde und reines, zum Teil sehr lebhaft rotgefärbtes Eisenoxyd freilegte. Wenn diesem Umsetzungsvorgange natürlich auch nur die obersten Schichten der Ablagerungen unterworfen waren, so zeigte er doch einen Weg zur Nutzbarmachung der Kiesabbrände, wie er teilweise noch heute zur Herstellung der Eisenmennige befolgt wird. Zwar suchte man zuerst die Resultate der natürlichen Verwitterung, nämlich die Entfernung des Schwefels, von dem man nach den gemachten Beobachtungen mit Recht annehmen konnte, daß er die unschöne dunkle, bläulich bis bräunliche Färbung der Kiesabbrände verursachte, durch nochmaliges heftiges Glühen der letzteren in einem Flammofen zu erreichen, kam jedoch bald zur Einsicht, daß dies, selbst unter gleichzeitiger Anwendung kräftiger Oxydationsmittel, nur unvollkommen gelingt, denn tatsächlich wird dadurch weder die Färbung der Glühprodukte eine wesentlich bessere, noch ändert sich dabei deren physikalische Eigenart in nennenswert günstiger Weise. Da bei dem gegenwärtigen billigen Preise der Eisenmennige der Kostenaufwand für Kalzination zu dem dadurch erzielten Resultat in keinem Verhältnis steht, so beschränkt man sich meist auf die direkte mechanische Zerkleinerung der bereits abgelagerten oder noch frischen Kiesabbrände. Diese geschieht entweder durch Schlämmen, oder noch häufiger durch Trockenmahlung der Abbrände auf Kollergängen, Balance- oder Schlagmühlen. Wenn in vereinzelten Fällen noch eine Kalzination vor oder nach der Zerkleinerung der Kiesabbrände mit guten Resultaten stattfindet, so ist dies dann wahrscheinlich auf den Umstand zurückzuführen, daß die betreffenden Kiesabbrände vorher eine unvollkommene Verbrennung durchgemacht haben, welche nun bei der Kalzination vollendet wird. Daß diese Annahme zutreffend ist, zeigt das Auftreten großer Mengen von Schwefeldioxyd beim Glühen solcher Abbrände.

Eigenschaften und Anwendung.

Die Eisenmennige des Handels stellt ein feines, bläulichrot bis bräunlichrot gefärbtes Pulver von großer Deckkraft und Widerstandsfähigkeit gegen alle äußeren Einflüsse dar. Sie zeichnet sich besonders dadurch aus, daß sie in ihren Aufstrichen Eisen vollständig vor Rost schützt, auf welcher Eigenschaft auch ihre große Verbreitung zum Anstriche solcher eiserner Gegenstände beruht, welche dauernd atmosphärischen Einflüssen ausgesetzt sind. Der Umstand, daß die Eisenmennige vollkommen säurefrei ist und ihres billigen Preises halber selten Verfälschungen unterliegt, bildet ein besonders günstiges Moment für ihre verbreitete Anwendung. Sie ist in Schwefelsäure und Salpetersäure nur sehr schwer löslich, leichter in Salzsäure, doch auch da nur vollkommen nach sehr langem Kochen.

Die Aufstriche mit Firnis trocknen meist langsam, aber sehr fest ein und konservieren Holz, besonders wenn noch Zusätze von Teer gemacht werden, vorzüglich. Sie sind sehr widerstandsfähig und halten meist eine Reihe von Jahren ohne wesentliche Veränderung.

Eisenmennige läßt sich sehr leicht mit anderen, ähnlich aussehenden, sowohl künstlichen als natürlichen Mineralfarben mischen, und man kann auf diese Weise eine große Anzahl sehr gefälliger, dauerhafter Anstriche erzielen. Die Ölaufstriche der reinen Eisenmennige dunkeln gewöhnlich etwas nach.

Englischrot (Preußischrot, Colcothar, Caput mortuum, Totenkopf, Venetianischrot, Italienischrot, Morellensalz, fälschlich auch Engelrot genannt, usw.).

Unter diesen Bezeichnungen kommen im Handel rote Eisenoxydfarben vor, die in der Technik womöglich eine noch verbreitetere Anwendung finden, als die Eisenmennige. Ihre Färbung variiert vom hellsten Hochrot bis in das dunkelste Bläulichrot, und kommt dann derjenigen der Eisenmennige ziemlich nahe.

Als Ausgangsmaterial dienen zur Herstellung des Englischrotes vorzugsweise der Alaun- oder Vitriolschlamm (Vitriol- oder Grubenocker) und der Eisenvitriol.

Die Gewinnung des Englischrotes aus Alaunschlamm[1]

bildet eine Nebenfabrikation der Alaunwerke, und es sind nicht geringe Mengen des Eisenoxydes, welche auf diesem Wege gewonnen werden. Zu diesem Zwecke muß der aus den Rohlaugen des Alauns sich absetzende Schlamm zuerst durch Schlämmen vorbereitet und sortiert werden, was in gewöhnlichen Schlämmbottichen, die mit Rührwerken versehen sind, vorgenommen wird. Die bei der ersten Schlämmung ausgeschiedenen gröberen Teile werden entweder neuen Partien zugesetzt oder für sich so oft aufgeschlämmt, bis eine Abscheidung feinerer Anteile nicht mehr stattfindet. Die durch Absetzen teigartig gewordenen Schlämmsel werden dann auf Brettern soweit getrocknet, daß sie sich eben noch feucht anfühlen, ohne, zwischen den Fingern zerrieben, zu schmieren. Aus dem so präparierten Alaunschlamm wird das Englischrot durch Kalzination erhalten. Zum Brennen bedient man sich eines Ofens, der mehrere Gewölbe (Muffeln) übereinander gebaut besitzt, die so eingerichtet sind, daß die Heizgase über die auf der Sohle der Muffeln ausgebreitete Masse hinwegstreichen, diese erhitzen und durch eine an der Decke des Gewölbes angebrachte Öffnung gleichzeitig mit den entstehenden sauren Dämpfen in die allen Muffeln gemeinschaftliche Esse entweichen. Da es bei der Kalzination des Alaunschlammes

---

[1] Vergl. auch Rose: Die Mineralfarben S. 210ff.

hauptsächlich darauf ankommt, immer ein gleichmäßiges Glühprodukt zu erhalten, so müssen die Muffeln möglichst kurz gebaut werden; denn in langen Muffeln würden sich die Heizgase, je weiter sie sich von dem Herde entfernen, immer mehr abkühlen, und infolge der dadurch bedingten geringeren Erhitzung verschiedenartige Färbungen des Glühproduktes entstehen. Derartige Übelstände sind bei richtig gebauten Flammöfen nicht zu befürchten, weshalb man in neuerer Zeit solche zur Kalzination des Alaunschlammes immer häufiger gebraucht. Ihrer Anordnung nach gleichen sie den in Fig. 65 abgebildeten Öfen, oder den auf Seite 127 eingehender beschriebenen kombinierten Muffelflammöfen. In neuerer Zeit dient der bei der Herstellung von Tonerdenatron aus Bauxiterde verbleibende rote Rückstand in erheblichen Mengen als Anstrichfarbe, die wohl auch die Bezeichnung Englischrot führt. An sich ist dieser Rückstand allerdings ebenfalls Eisenoxyd, jedoch zeigt die Masse selbst im sorgfältig aufbereiteten Zustande eine meist mehr gelblich-bräunliche als rote Färbung, die demnach der Lebhaftigkeit der besseren Englischrotsorten keinesfalls gleichkommt. Die rohe Masse enthält zumeist noch beträchtliche Mengen von Ätznatron, Natriumcarbonat und löslichen Tonerdesalzen. Werden die leicht getrockneten Rückstände geglüht (bei schwacher Rotglut), so nimmt das Glühprodukt zuweilen nach dem Erkalten eine etwas lebhaftere rote Farbe an. Da eine Zersetzung der vorhandenen Salze hierbei nicht stattfinden kann, so ist es erklärlich, daß namentlich die Firnisanstriche unter deren später zu Tage tretendem Einflusse an Haltbarkeit verlieren. Wird jedoch die Rohmasse vor dem Brennen neutral gewaschen, so entsteht ein nicht nur vorzüglich deckendes, sondern auch in allen Bindemitteln ausgezeichnet haltbares Anstrichprodukt.

Die Herstellung des Englischrotes durch Glühen des Gruben- oder Vitriolschlammes geschieht in der eben beschriebenen Weise, und auch die Bauart der Brennöfen ist dieselbe.

Vielfach wird sowohl der Alaunschlamm als auch der rotgelbe Absatz, der sich beim Eindampfen von Eisenvitriollaugen in Massen bildet (Vitriolschlamm), nachdem sie durch Schlämmen gereinigt und getrocknet sind, in großen eisernen Pfannen bis zur Austreibung des Hydratwassers und der Schwefelsäure geglüht, doch erhält man nach diesem, nur wenig empfehlenswerten Verfahren ausschließlich die gelblichen, nicht rein roten Sorten des Englischrotes.

Das eigentliche sogenannte Caput mortuum entsteht bei der Herstellung des Nordhäuser Vitriolöles als Nebenprodukt, doch wird es auch direkt durch Glühen des Eisenvitriols erhalten, wobei das entweichende Schwefelsäureanhydrid in geeigneter Weise über metallisches Eisen geleitet und dadurch neuerdings Eisenvitriol gewonnen wird. Bei der Fabrikation des Nordhäuser Vitriolöles zeigt das Caput mortuum, je nach der Hitze, welcher es ausgesetzt war, verschie-

dene Färbungen, und zwar ist das aus den unteren Kolbenreihen des Galeerenofens herausgezogene Produkt regelmäßig dunkler gefärbt, als das den höher liegenden Retortenreihen entstammende. Ehe man zur Weiterverarbeitung des rohen Caput mortuum schreiten kann, muß daher nach der jedesmaligen Entleerung eines Ofens die Sortierung des Glührückstandes in wenigstens zwei Farbenabstufungen — hell und dunkel — vorgenommen werden. Jede Sorte wird, wenn sich genügende Mengen davon angesammelt haben, für sich zuerst auf schweren Kollergängen zerkleinert und dann auf Balancemühlen mit französischen Steinen zu einem feinen Pulver vermahlen, das einer nochmaligen Kalzination unter Zusatz von Kochsalz und bei sorgfältig geregelten Temperaturen zu unterziehen ist. Je nach der Färbung, die man erzielen will, unterliegt das Produkt beim Glühen einer anderen Behandlung, wobei neben den wechselnden Mengen des Salzzusatzes namentlich auch die Zeitdauer der Kalzination eine sehr wichtige Rolle spielt. Im allgemeinen kann die Regel gelten, daß die Färbung der Glühprodukte um so dunkler bläulichrot (violett) ausfällt, je höher Temperatur und Kochsalzzusatz gehalten werden; und je länger das Glühen selbst dauert. So erfordern die gelblichen Tönungen des Caput mortuum 2 % Salzzusatz und etwa einstündige Glühdauer, mittlere, mehr bräunliche 4 % Kochsalz und 3—4stündiges Glühen, die sehr dunkeln, schon mehr violett erscheinenden dagegen bis zu 6 % und mindestens 6—7-stündiges Kalzinieren, wobei aber noch der Umstand maßgebend ist, ob die Erhitzung ganz allmählich oder rasch steigend vorgenommen wird. Ebenso ist eine raschere oder langsamere Abkühlung des Glühproduktes, und ob sie unter Luftzutritt oder in geschlossenen Räumen geschieht, von wesentlichem Einfluß auf den Farbton.

Die Öfen, deren man sich beim zweiten Glühen des Caput mortuum bedient, gleichen im Prinzip vollkommen denjenigen, welche bei der Herstellung des Nordhäuser Vitriolöls allgemein verwendet werden. Das Ausglühen geschieht in langen Tonröhren, ähnlich den Oleumkolben, die in fünf Reihen übereinander, zu je 12 Stück, so in den Ofen eingelassen sind, daß sie ihrer ganzen Ausdehnung nach von der Glut bestrichen und von außen bequem beschickt und entleert werden können. Die Einstellung der Temperatur ist bei dieser Anordnung ziemlich schwierig, da die der Feuerungsstelle zunächst liegenden Retorten meist schon fertig geglühte Farben enthalten, wenn in den oberen Reihen die Reaktion erst beginnt. Es muß der Kalzinationsvorgang daher unausgesetzt beobachtet werden. Von den Verfahren zur Gewinnung des Caput mortuum, welche sich auf direktes Glühen des Eisenvitriols und die Nutzbarmachung des dabei entstehenden Schwefelsäureanhydrids gründen, ist sehr wenig an die Öffentlichkeit gedrungen und es ist den Verfassern daher nicht bekannt, ob die von Leech und Neal in der Chemikerzeitung (1879, Nr. 14, S. 166) veröffentlichte Methode Eingang in die Technik

gefunden hat; diese sei in ihren Hauptzügen kurz wiedergegeben. Die Kalzination des Eisenvitriols wird danach in einem Ofen vorgenommen, welcher, je nach seinen Abmessungen, von mehreren Feuerungsstellen aus geheizt werden kann und eine größere Anzahl flacher Tonpfannen enthält, welche das Eisensulfat aufnehmen. Auf der Decke des Ofens befindet sich eine kleine Kammer, mit welcher zwei eiserne, mit Drosselklappen versehene Röhren verbunden sind, von denen die eine in den Schornstein, die andere hingegen in eine zweite, mit Blei ausgeschlagene Kammer führt. Diese Kammer steht ihrerseits durch ein eisernes Rohr mit einem aus feuerfesten Ziegeln hergestellten Raum in Verbindung, der etwa 1 m hoch mit Eisendrehspänen oder sonstigen Eisenabfällen angefüllt ist und oben einen Wasserbehälter mit doppeltem, durchbrochenem Boden trägt. Von diesem Raume führt gleichfalls ein eisernes Rohr in den Schornstein. Nach der Beschickung des Ofens wird die die Verbindung mit der Bleikammer vermittelnde Klappe erst geöffnet, wenn infolge der zunehmenden Hitze die Zersetzung der Schwefelsäure beginnt, während zugleich die in den Schornstein führende Röhre geschlossen wird. Die flüchtigen Zersetzungsprodukte treten in die einige Zentimeter hoch mit Wasser gefüllte Bleikammer, wobei das Anhydrid absorbiert wird, während die schweflige Säure in den mit Eisenabfällen teilweise gefüllten Raum gelangt und sich hier unter der Einwirkung des langsam herabrieselnden Wassers mit dem Eisen zu Eisensulfat verbindet, das sich am Boden des Raumes in Gefäßen sammelt. Die übrigen nicht verwertbaren Dämpfe entweichen in den Schornstein. Ist die Zersetzung des Glühgutes im Ofen beendet, eine Fortsetzung der Kalzination jedoch noch notwendig, so wird das nach der Bleikammer führende Ventil geschlossen und die direkte Verbindung des Ofens mit dem Schornstein wieder hergestellt. Die in der Bleikammer befindliche Flüssigkeit wird in der gewöhnlichen Weise konzentriert, und der auskristallisierende Eisenvitriol neuen Chargen zugesetzt.

Das auf die eine oder andere der vorstehend beschriebenen Arten erhaltene Eisenoxyd kann in dieser Form selten ohne weiteres in der Technik Verwendung finden, sondern muß gewöhnlich noch einer oder mehreren Trockenmahlungen, für manche Zwecke auch noch einer mehr oder weniger sorgfältigen Schlämmung unterzogen werden.

Eigenschaften und Anwendung.

Die unter dem Namen Englischrot zusammengefaßten Eisenoxydfarben kommen gegenwärtig in sehr zahlreichen Farbenabstufungen im Handel vor und bilden die billigsten roten Anstrichfarben, welche die Technik bis jetzt kennt. Sie zeichnen sich insgesamt durch eine sehr bedeutende Deckfähigkeit aus und sind, wenn sie nicht infolge nachlässiger Herstellungsweise zu viel Säure enthalten, von großer Dauerhaftigkeit. Englischrot kann sowohl auf

Kalk und Zement gestrichen, als auch direkt mit diesen Materialien in beliebigen Verhältnissen gemischt werden, ohne dabei irgendeiner nachteiligen Veränderung zu unterliegen. Die Firnisanstriche trocknen verhältnismäßig rasch und gewöhnlich sehr fest aus, so daß manche den Witterungseinflüssen viele Jahre widerstehen. Dies trifft vorzugsweise jedoch nur bei den Aufstrichen auf Holz, oder überhaupt nichtmetallischen Gegenständen zu, denn der durch seine Gewinnungsweise bedingte, wenn oft auch nur geringe Schwefelsäuregehalt des Englischrotes wirkt mit der Zeit doch ungünstig auf die Metalle und das Bindemittel ein, so daß diese Anstriche verhältnismäßig früh der Vernichtung anheimfallen. Aus diesem Grunde können die verschiedenen Arten des Englischrotes auch nicht als Rostschutzmittel empfohlen werden, da sie die Rostbildung eher befördern als behindern. Die verschiedenen Englischrotarten sind in Mineralsäuren schwer und nur unter Erhitzen löslich, immerhin aber leichter als die Eisenmennige. Mit den natürlichen und künstlichen Mineralfarben lassen sie sich in jedem Verhältnis mischen und abstimmen, wovon in der Technik der weitestgehende Gebrauch gemacht wird. Absichtliche Verfälschungen kommen selten vor, und wenn manche Sorten bedeutende Mengen von Schwerspat, Gips oder sogar Kreide enthalten, so ist gewöhnlich auch ihr Preis ein entsprechend billigerer. Außer in der Tapetenfabrikation findet Englischrot wegen seines indifferenten Verhaltens gegen Alkalien auch verbreitete Anwendung zu den wetterfesten Anstrichfarben und zu Anstrichen mit und auf Kalk.

IV. Grüne Erdfarben.

Grüne Erde.

Böhmische oder Veroneser Erde (Cyprisch- oder Tirolergrün, Kaadener Grün, Steingrün, Seladongrün usw.).

Vorkommen. Diejenigen Mineralien, welche gegenwärtig in der Farbenfabrikation unter der Bezeichnung „Grünerde“ zusammengefaßt werden, finden sich als Augite von sehr wechselnder Zusammensetzung in der Natur zwar ziemlich verbreitet, die eigentliche grüne Erde aber, wie sie von altersher als grüne Maler- und Anstreichfarbe bekannt ist, nur an einzelnen Orten Mitteleuropas. Diese Farben können ihrem Aussehen nach, wenigstens für sich allein betrachtet, selten als ausgesprochen grün aufgefaßt werden, denn ihr Ton ist entschieden zumeist mehr grau als grün, und nur wenn man die Produkte neben weißen, noch mehr aber neben roten Erdfarben ausstreicht, läßt sich ein deutlicher Stich ins grünliche an ihnen erkennen. Die Veroneser- und Tirolererde und die böhmische grüne Erde dagegen erinnern in ihrem Aussehen, namentlich auch in Öl, bei weitem mehr an ein ausgesprochenes Grün, das, je nach der

Reinheit der betreffenden Produkte, ins bläuliche oder gelbliche hinüberspielt, stets aber von geringer Tiefe und Färbekraft ist. Sie finden sich in besonderer Schönheit und Reinheit im Monte Baldo im Veronesischen, auf Cypern, in Böhmen, mehr oder weniger verunreinigt in Tirol, am Harz, im sächsischen Vogtland, am Rhein, in Hessen usw., und kommen meist in schwachen Lagern und Nestern, oder hie und da als Überzug in den Blasenräumen von Mandelsteinen usw. vor.

Im rohen Zustande bildet die grüne Erde feuchte, tonartige, zähe und harte bis erdige Massen von sehr verschiedener Färbung und Reinheit. Die aus den Gruben kommenden Stücke und Brocken müssen daher, je nach ihrer helleren oder dunkleren Farbe, gleich an Ort und Stelle sortiert und namentlich auch von den sie stets begleitenden gelben, ockerartigen Anteilen und Knollen getrennt werden. Die reineren und reinsten Brocken besitzen nur eine unscheinbare bläulichgrüne, stark ins graue neigende Farbe, die erst durch die nachfolgende Aufbereitung der Massen etwas lebhafter wird. Der Farbe nach sind die aus Böhmen und Cypern kommende, sowie die Veroneser grüne Erde die schönsten, und zwar ist die erstere vorzugsweise mehr rein grün, die cyprische mehr gelblichgrün und die Veroneser stets bläulichgrün gefärbt. Die Tiroler Sorten sind meist von matterem Aussehen als die genannten, nähern sich jedoch in einzelnen Partien zuweilen dem Veroneser Produkte.

Die Verwendung der grünen Erde als eigentliche Anstrichfarbe ist heute nur noch sehr gering, da die moderne Technik weit feurigere und teilweise ebenso haltbare grüne Farben kennt. Mit Ton vermischt wurde sie früher als sogenanntes Steingrün und in anderen Mischungen, mit Kalk, Kreide, Schwerspat, Lenzin usw. zu den wetterfesten Anstrichfarben gebraucht, in sehr reinem Zustande in Firnis angerieben, dient sie auch noch ab und zu in der Kunstmalerei. Die in der Natur so zahlreich vertretenen Augite dagegen finden heute in der Farbenfabrikation eine ungemein verbreitete Anwendung als Substrate zu den so wichtig gewordenen Kalkfarben. Augit, dessen Zusammensetzung durch die Formel

$$m\,[(MgFe)O.(AlFe)_2O_3.SiO_2] + n\,[Mg(Fe)O.CaO.2\,SiO_2]$$

ausgedrückt werden kann, wobei m und n wechselnde Mengen bedeuten, besteht aus einer Verbindung von Magnesium-Aluminiumoxyd und Eisenoxydul mit Kieselsäure, ist also eine Tonart, die ihre grünliche Färbung ihrem Gehalte an Eisenoxydul verdankt. Die Verwendung der Augite zu den modernen Kalkfarben beruht auf ihrer Fähigkeit, basische Teerfarbstoffe bis zu einem gewissen Grade ohne Fällungsmittel aufzunehmen und so fest zu binden, daß die damit erzielten Farben gegen die ätzenden Eigenschaften des Kalkhydrates unempfindlich sind. Die häufigsten hierzu verwendeten Teerfarbstoffe sind Auramin, Brillant- und Malachitgrün, Methyl-

violett, Fuchsin usw., die rein oder untereinander vermischt eine reichhaltige Auswahl gut haltbarer Kalkfarben ergeben, zu bemerken ist jedoch, daß die einzelnen Augite — auch kurz Grünerden genannt — sich gegen dieselben Farbstofflösungen sehr ungleich verhalten, einmal mehr oder weniger davon aufnehmen, ein andermal ganz abweichende Tönungen liefern, je nach ihrer eigenen Färbung oder ihrem größeren oder geringeren Gehalte an Kieselsäure und anderen Bestandteilen.

Die Aufbereitung der eigentlichen grünen Erde sowohl als auch der Augite geschieht in der bei den Erdfarben üblichen Weise, vorwiegend durch Trockenmahlung, seltener und dann nur für die feineren Handelssorten durch Schlämmen. Im ersteren Falle genügt, da die getrockneten Grubenprodukte meist nur eine geringe Härte besitzen, eine einfache Mahlung auf Mahlgängen, ja selbst bei besonders reinen Sorten auf Schlagmühlen, sind die Massen jedoch härter und bilden sie größere Brocken, so braucht gewöhnlich nur eine Zerkleinerung auf Kollergängen vorherzugehen.

Die gemahlenen Grünerdesorten stellen stets ein leichtes, unfühlbares, selten etwas rauheres Pulver dar, das sich etwas fettig anfühlt und, stark mit dem Spachtel ausgestrichen, eine mehr oder weniger glänzende Strichfläche zeigt.

Die gebrannte grüne Erde, die früher vielfach ebenfalls als Anstrichfarbe diente, wurde durch Kalzination der Roherde als unscheinbares, braunrot gefärbtes Pulver erhalten, kommt aber heute so gut wie gar nicht mehr im Handel vor[1].

Zu den natürlichen grünen Mineralfarben wäre noch das Berggrün, das in der Mineralogie den Namen Malachit führt und basisch kohlensaures Kupfer ist, zu rechnen. Da es aber als Anstrichfarbe gegenwärtig fast gar keine Bedeutung mehr besitzt, so sei es an dieser Stelle nur der Vollständigkeit halber kurz erwähnt. Berggrün oder gemahlener erdiger Malachit findet sich auf Lagern und Gängen vorzugsweise in Rheinpreußen, Nassau, am Oberharz, in Thüringen, Schlesien, Tirol, Ungarn, Spanien, England, Schweden, Norwegen, Sibirien, Amerika usw. in sehr verschiedener Reinheit und Färbung. Die besten Sorten kommen aus Ungarn und Sibirien und werden zwecks Aufbereitung entweder wiederholt auf Naßmühlen, oder, wenn es ihre Beschaffenheit zuläßt, im trockenen Zustande auf Mahlgängen zu einem feinen, mehr oder weniger lebhaft blaugrün gefärbten Pulver vermahlen, das aber nur geringe Deckfähigkeit besitzt und sehr bald im Anstriche den atmosphärischen Einflüssen erliegt. In Rußland wird es zuweilen noch zum Anstreichen eiserner Dächer verwendet, sehr reine Sorten auch in vereinzelten Fällen in der Ölmalerei. Der reine natürliche Malachit besitzt die Formel: $CuCO_3 . Cu(HO)_2$.

---

[1] Grünerde — Weißerde. Analysen. Farben-Ztg. 1920 21, S. 415.

V. Braune Erdfarben.

a) Umbra oder Umbraun.

Kastanienbraun (Sammetbraun, Gebrannte Umbra).

Strenge genommen sind die eigentlichen Umbraarten weiter nichts als braune Ocker, im Laufe der Zeit wurde jedoch teils von Händlern, teils von Fabrikanten auch anderen, ähnlich gefärbten Produkten, welche sich ihrer physikalischen Beschaffenheit nach der Braunkohle nähern oder auch direkt als solche aufgefaßt werden müssen, die Bezeichnung „Umbra" gegeben, so daß dieser Begriff gegenwärtig ein sehr vielseitiger ist. Ursprünglich verstand man unter Umbra eine aus manganhaltigen Eisenerzen durch Verwitterung hervorgegangene Mulme, die in ihrer Zusammensetzung dem Ocker sehr nahe kommt, im rohen oder geschlämmten Zustande hellrötlichbraun bis grünlichbraun, gebrannt hingegen lebhaft rotbraun bis tief dunkelbraun gefärbt ist und eine den Ockern ähnliche Deckfähigkeit besitzt, Eigenschaften, welche den braunkohlenartigen Produkten entweder gar nicht oder nur in sehr bescheidenem Maße zukommen. Es erscheint daher richtig, wenn wir im folgenden nach diesem abweichenden Verhalten die zahlreichen und fälschlich auch „Umbra" benannten Produkte von der eigentlichen Umbra streng getrennt besonders behandeln (s. Kasselerbraun).

Die Umbra findet sich in fast allen Ländern der Erde, in Deutschland besonders rein im Thüringischen bei Saalfeld (Könitz, Camsdorf, am Roten Berge und den Abhängen des linken Saaleufers), dann auch weniger schön am Harz und Rhein, in Bayern, im Elsaß u. a. O. Vorzügliche Sorten kommen auch von Sizilien, der Insel Cypern, von Kleinasien, Holland usw. in den Handel.

Die Entstehung der Umbra in den Brauneisenstein- und Spateisensteingruben Thüringens, wo sich sehr stark manganhaltige Eisenerze finden, ist wahrscheinlich auf die Verwitterung des Brauneisensteins durch den Einfluß eingedrungenen lufthaltigen Wassers zurückzuführen, das die entstandenen, spezifisch sehr leichten Verwitterungsprodukte wegschwemmte und in den Spalten der Lager abgesetzt hat. Der Verwitterungsvorgang ließe sich so denken, daß das Eisenoxydul- und Manganoxydulcarbonat unter Aufnahme von Wasser in Eisenoxydhydrat bzw. Manganoxydhydrat verwandelt wurde, wobei zugleich eine teilweise Oxydation des letzteren zu Mangansuperoxyd stattfand, das eine um so dunklere Färbung der gebildeten Produkte veranlaßte, je weiter der Verwitterungsvorgang fortschreiten konnte und je mehr Gelegenheit zur Bildung des Mangansuperoxydes vorhanden war. Die Verwitterungsprodukte werden durch Bergbau gefördert und bilden mehr oder weniger dichte erdige Massen, die entweder nach vorhergegangenem Trocknen direkt

vermahlen, oder wenn sie größere Anteile von Sand, Quarzsplitter usw. enthalten, einer Schlämmung unterzogen werden. Im ersteren Falle können sowohl Kollergänge, als Balancemühlen, Kugel- und Schlagmühlen verwendet werden, doch hat man dafür Sorge zu tragen, daß das Umbrapulver schon bei der Mahlung den gewünschten Feinheitsgrad erhält, da das Sichten mit ziemlichen Schwierigkeiten verbunden ist. Bei denjenigen Umbrasorten, bei welchen sich Schlämmen als notwendig erweist, geschieht diese Behandlung in der allgemein üblichen Weise; zu bemerken ist nur, daß sich hierbei die einzelnen Rohprodukte sehr verschieden verhalten, manche Sorten setzen verhältnismäßig sehr rasch ab, andere dagegen gehen wieder ungemein langsam zu Boden, obgleich die spezifische Schwere kaum nennenswerte Unterschiede zeigt.

Die echten grünlichen Umbrasorten, Italienische, richtiger Cyprische Umbra genannt, kommen heute nur in äußerst geringen Mengen zur Verwendung. Nachbildungen dieser Sorten werden dagegen in bedeutenden Massen durch Vermischen von bräunlichen Ockerarten mit Schwarz hergestellt und unter dem Namen Italienische Umbra in den Handel gebracht.

Eine etwas rötlichere Abart der Umbra ist das Cappaghbraun (Euchrome), welches in der Grafschaft Cork (England) gefunden wird, ferner das dunkel gefärbte Kaledonischbraun, welches beim Kalzinieren fast schwarz, mit schwach braunem Schimmer, wird. Beide sind Eisen-Manganverbindungen und als Ölfarben gut brauchbar.

Das Brennen der Umbra gestaltet sich bei allen Sorten viel einfacher, als bei jeder anderen durch Glühen gewonnenen Farbe, denn infolge ihres hohen Mangangehaltes und der meist sehr geringen Menge erdiger Beimischungen sind gewöhnlich schon verhältnismäßig niedrige Temperaturen ausreichend, um die gewünschte Färbung zu erzielen. Man wird daher, wenn man nicht allzu große Mengen zu brennen hat, kaum in die Lage kommen, sich besonderer Brennöfen bedienen zu müssen, sondern kann vielmehr auf weit einfachere und billigere Weise zum Ziele gelangen. In vielen Farbenfabriken benützt man zum Brennen der Umbra ähnliche Herde, wie sie zum Trocknen teigförmiger Erdfarben dienen und Seite 115 beschrieben wurden, ein Unterschied besteht nur insofern, als man die Heizkanäle kürzer wählt und die Chamotteplatten, welche die Sohle des Herdes bilden, durch starke gußeiserne Platten ersetzt. Letztere sind dann nebeneinander in das Seitenmauerwerk der Heizkanäle so eingelassen, daß Undichtheiten vermieden werden und eine vollkommen ebene Fläche (Sohle) entsteht, auf welcher das Umbrapulver in dünner Lage ausgebreitet und so lange erhitzt wird, bis die gewünschte Färbung erreicht ist. Hierfür lassen sich jedoch bestimmte Angaben nicht machen, weil natürlich nicht nur jede Umbrasorte nach dem Glühen andere Farbentöne gibt, sondern auch

eine und dieselbe Sorte bei verschiedenen Temperaturgraden sich entsprechend in der Färbung verändert. Man ist daher ausschließlich auf genaue Vorversuche angewiesen und kann den Kalzinationsvorgang nur durch zeitweilige Entnahme von kleinen Proben, die man erkalten läßt und mit dem Muster vergleicht, einigermaßen regeln. Sehr oft muß man sich trotzdem aber noch durch Mischen der einzelnen Ansätze helfen.

Auf die beschriebene Art lassen sich in verhältnismäßig kurzer Zeit ansehnliche Mengen Umbra brennen, hat man aber besonders große Mengen zu bewältigen, so erreicht man dies am ehesten mit denselben Brennöfen, wie sie zur Kalzination des Ockers dienen (s. S. 126).

Die Färbung der gebrannten Umbrasorten ist hinsichtlich ihrer Tiefe und Lebhaftigkeit nicht nur von der Kalzinationsdauer und den dabei auftretenden Temperaturgraden abhängig, sondern auch die Form und Reinheit der rohen Umbra und die Art ihrer vorhergegangenen Aufbereitung spielen dabei eine wesentliche Rolle. So geben gewöhnlich solche Mulme, welche besonders viel Mangan in Form von Oxyden enthalten, nach dem Brennen um so lebhaftere Färbungen, je feiner sie vorher pulverisiert oder je sorgfältiger sie geschlämmt wurden. Derartige, besonders feurige, gebrannte Umbrasorten befinden sich unter dem Namen Samtbraun, Kastanienbraun, Mangansamtbraun usw. entweder in der Form eines sehr feinen Pulvers oder auch in Hütchen im Handel. Zuweilen nähern sich gewisse Umbraarten hinsichtlich ihres Aussehens nach der Kalzination dem Caput mortuum und können dann ohne Anstand als solches verkauft werden.

Echte, also keine organische Substanz enthaltende Umbra erkennt man an der Entwicklung von Chlor, wenn man sie mit Salzsäure erwärmt.

Zu erwähnen sind hier auch einige braune Ockerarten, die ihrer Färbung und ihrem Verhalten nach zwischen den gelben Ockern und der hellen Umbra stehen, bedeutende Deckfähigkeit besitzen und beim Brennen äußerst lebhafte rotbraune Farben liefern, wie sie sonst auf keine Weise aus natürlichen Farberden erzielt werden können. Diese Produkte führen ebenfalls die Bezeichnung Samtbraun, Kastanienbraun, Mahagonibraun usw. und werden vorwiegend in der Tapeten- und Buntpapierfabrikation verwendet.

Außer ihrer Färbung haben sämtliche Umbraarten, gleichgültig ob sie sich im rohen oder gebrannten Zustande befinden, alle anderen Eigenschaften mit den verschiedenen Ockern gemeinsam.

Die Verwendung der Umbra ist eine sehr vielseitige. In der Tapetenfabrikation dient sie entweder allein oder in zahlreichen Mischungen mit anderen, vorwiegend künstlichen Mineralfarben und Farblacken zur Erzeugung der Grundier- oder Fondtöne, und in der Lithographie und dem Kunstdruck liefern die feinen Umbrasorten gut deckende und angenehm getönte Druckfarben. Auch hier wird

sie entweder für sich allein oder in Mischungen mit anderen graphischen Farben, vorwiegend mit den gelben, grünen und roten, verwendet. Außerdem geben sämtliche Umbrasorten in Firnis sehr dauerhafte Anstriche, die sehr rasch und fest eintrocknen. Bei der Herstellung der wetterfesten Anstrichfarben sind sie ein unentbehrliches Material und geben besonders eine sehr reichliche Farbenauswahl für den Fassadenanstrich.

Eine Verschmelzung von 5 Teilen Mennige mit 2 Teilen Quarz gibt einen Fluß, von dem 7 Teile mit 2 Teilen gebrannter Umbra die in der Glasmalerei verwendete Farbe Grisaille ergeben.

b) Kasselerbraun.

Kölnische Erde (Bitumen, Kohlebraun).

Diese Farben können zwar in ihrem Äußeren manchen, hauptsächlich den sehr dunklen Umbraarten gleichen, unterscheiden sich aber von diesen durch ihr viel leichteres spezifisches Gewicht und ihre geringere Deckfähigkeit. Außerdem ist ihr Verhalten beim Glühen ein der Umbra gegenüber absolut verschiedenes, denn, unter Luftzutritt erhitzt, verbrennen sie bis auf einen geringen, schwach rötlichgrau gefärbten Aschenrückstand. Sie können als eine Art zerfallener, weicherdiger Braunkohle aufgefaßt werden und lassen sich aus jeder erdigen Braunkohle, ja selbst durch Mahlen und Schlämmen der reinen Steinkohle herstellen. Da sich das Kasselerbraun selten in zusammenhängenden Brocken, sondern meist in Form von feinerdigen Massen in der Natur findet, so genügt gewöhnlich zu seiner Aufbereitung, nach dem Trocknen der grubenfeuchten Ware, ein Vermahlen auf der Kugelmühle, einem Mahlgange oder dem Desintegrator (Schlagmühle). Schlämmen des Rohmaterials findet überhaupt nicht statt.

Als Ölfarben haben die genannten Körper nur geringe Bedeutung, da die Anstriche sehr langsam trocknen und nicht decken (lasieren), in der Tapetenfabrikation und als Buntpapierfarben, wie überhaupt als Leimfarben ist dagegen ihre Verwendung eine allgemeinere. Auf ihre teilweise Löslichkeit in ätzenden Alkalien gründet sich ihre Anwendung zur Herstellung der braunen Beizen. So wird die gewöhnliche Nußholzbeize gewonnen, indem man feingepulvertes Kasselerbraun mit so viel Wasser in einem eisernen Bottich, der mit einem ebenfalls eisernen Rührwerk versehen ist, verrührt, daß ein steifer Brei entsteht, den man mit einer heißen Sodalösung (auf 100 Teile Kasselerbraun genügen 6 Teile kalzinierte Soda) einige Stunden bis zur Schaumbildung behandelt. Die erhaltene Masse wird dann in einer etwa 1,5 cm dicken Schicht auf hölzerne oder eiserne, emaillierte Horden aufgestrichen und getrocknet. Nach dem Trocknen zerspringt die Ware von selbst in kleine glänzende, tiefbraune Stücke, in welcher Form die trockene Nußholzbeize gewöhnlich im Handel vorkommt.

c) Bister.

Unter diesem Namen werden zweierlei Farbprodukte verstanden:

1. Mineralbister oder Manganbraun ist Manganoxydhydrat, welches in der Natur als solches gefunden wird, oder künstlich durch Fällen einer (von Chlorbereitungsrückständen herrührenden) Manganchlorürlösung mit Natronlauge erhalten wird. Der Niederschlag wird ausgewaschen und dann so lange der Luft ausgesetzt, bis er vollständig gebräunt ist. Nach einer anderen Methode geschieht die Fällung mit Chlorkalklösung und Kalkwasser, bis der Niederschlag seine Farbe nicht mehr ändert; der Niederschlag wird dann erst mit verdünnter Salpetersäure und schließlich mit Wasser ausgewaschen und getrocknet.

2. Rußbraun, Röstbraun, Brauner Lack, Chemischbraun. Diese Farbe, welche man vorwiegend mit dem Namen Bister (auch Biester) bezeichnet, gewinnt man aus teerigem Buchenholzruß, welcher geglüht, fein gemahlen und gesiebt, so lange mit heißem Wasser ausgezogen wird, als sich das Wasser noch färbt. Der Rückstand wird sodann mit Gummi- oder Dextrinlösung angerieben und in Stücken getrocknet. Bister ist nur als Wasserfarbe zu gebrauchen. Die Farbe schwankt in Tönung und Zusammensetzung, denn es werden auch andere Hölzer außer dem Buchenholz und selbst Torf als Rohmaterial für die Herstellung des Bisters verwendet. Oft kommt diese Farbe auch in Teigform in den Handel, es wurde dann der Gummi- oder Dextrinlösung eine gewisse Menge Glyzerin zugesetzt, welches das Eintrocknen verhindert.

Man hat auch ähnliche braune Farben erzeugt durch Extrahieren von Teer, Braunkohlen, Humus mit Ammoniak und Fällung der Lösungen mit Essigsäure. Die so gewonnenen Farbstoffe sind von schöner Leuchtkraft und Transparenz, aber sehr wenig beständig.

d) Vandyckbraun.

Auch unter dieser Bezeichnung gehen verschiedene Produkte. In erster Linie versteht man darunter eine Art brauner Erde, welche neben ziemlich viel organischer Substanz Eisenoxyd und -oxydhydrat enthält und als Öl- und Wasserfarbe brauchbar, aber nicht sehr beständig ist. — Des weiteren wird Vandyckbraun durch Kalzinieren stark eisenhaltiger Erden und brauner Ocker gewonnen, und endlich wird auch eine besonders dunkle Caput mortuum-Art mit diesem Namen bezeichnet. Die letzteren beiden Sorten sind im Lichte vollkommen beständig.

Der Umstand, daß unter der Benennung Vandyckbraun ganz verschiedene Produkte verstanden werden, erklärt es, daß die Urteile über die Beständigkeit dieser Farbe so oft vollkommen widersprechend sind.

e) Asphalt.

(Bitumen, Antwerpenerbraun, Mineralpech).

Asphalt oder Erdpech ist zwar eigentlich keine Körperfarbe, soll hier aber der Vollständigkeit halber als ein seit langem als Farbstoff benütztes Naturprodukt erwähnt werden.

Der hauptsächlichste Fundort ist das Tote Meer, aber auch Peru, Trinidad, Albanien und Neufchâtel liefern Asphalt. Seine Zusammensetzung ist eine verschiedenartige, im wesentlichen besteht er aus festen, halbfesten und flüssigen, farblosen, braun und schwarz gefärbten Kohlenwasserstoffen. Für die Zwecke der Malerei eignen sich am besten die spröden, harten, erdigen Arten, insbesondere der lebhaft dunkelbraune, mit glasglänzend muscheligen Flächen brechende Syrische Asphalt. In der Malerei kommt er nur als Ölfarbe, aber nicht mehr oft zur Verwendung, dagegen leistet er als Ätzgrund der Radierkunst und Lithographie infolge seiner Widerstandsfähigkeit gegen Säuren wertvolle Dienste.

f) Braune Mischfarben.

Durch Vermischen der hier angeführten braunen Erdfarben unter sich, oder mit anderen, besonders den künstlichen Mineralfarben, lassen sich zahlreiche Zwischenfarben erzielen, die sowohl zum gewöhnlichen Anstrich, als auch in der Tapeten- und Buntpapierfabrikation eine verbreitete Anwendung finden. Durch Mischen der natürlichen oder gebrannten Umbra mit intensiv gefärbten dunklen Ockern in beliebigen Verhältnissen entstehen die sogenannten Rehbraune, aus ungebrannter Umbra und Chromgelben die verschiedenen Bronzebraune, die mit Kasselerbraun, Chromorange, Schwarz, grünen Mineralfarben, Eisenoxydfarben usw. je nach Wunsch und Geschmack abgetönt werden können. Die zahlreichen Terrakottatöne erhält man durch Vermischen von gebrannter Umbra mit roten Eisenoxydfarben, Kreide, Schwerspat, Zinkweiß, Lithopone usw. in geeigneten Verhältnissen. Schöne olivgrüne Farben für Tapeten und Buntpapier lassen sich durch Mischen von natürlicher Umbra mit grünen Farblacken erzielen und nach Wunsch mit roten oder gelben abstimmen. Die mehr oder weniger maßgebende Rolle, welche die rohe und gebrannte Umbra zur Herstellung der Olivengrüne für den Ölanstrich spielt, wird bei diesen ausführlicher erwähnt werden.

VI. Graue Erdfarben.

Obgleich das Vorkommen von Mineralien, welche sich nach entsprechender Aufbereitung zu grauen Anstrichfarben eignen könnten, in der Natur ein ziemlich verbreitetes ist, so finden derartige Produkte

in der Technik doch nur eine äußerst geringe Verwendung, wohl hauptsächlich aus dem Grunde, weil es durch Vermischen weißer natürlicher und künstlicher Mineralfarben mit ebensolchen schwarzen meist auf sehr einfache Weise möglich ist, nicht nur viel reinere und besser deckende, sondern in vielen Fällen auch ebenso billige graue Anstrichfarben herzustellen. Die wenigen noch heute gebrauchten natürlichen grauen Farbkörper — der gemahlene graue Schiefer und das Zinkgrau — dienen auch nur ganz bestimmten Zwecken, so daß von einer allgemeinen Verwendung nicht einmal gesprochen werden darf.

a) Schiefergrau.

Steingrau (Silbergrau, Mineralgrau).

Man gewinnt diese Farbe durch Vermahlen, bzw. Schlämmen des grauen Tonschiefers, welcher sich in Gängen, Stöcken oder in vereinzelten Knollen, teilweise mit Schwefelkies durchsetzt, sehr verbreitet im Mineralreiche findet und an vielen Stellen in Deutschland, so hauptsächlich am Rhein, in der Eifel usw. in mächtigen Ablagerungen zu Tage tritt. Das geförderte Mineral wird, je nach seiner Härte und Reinheit, entweder direkt auf Brechmaschinen vorgebrochen und auf Mahlgängen zu einem feinen Pulver vermahlen, oder — was heutzutage nur noch höchst selten geschieht — man verarbeitet das vorgebrochene Material auf großen Naßmühlen und unterwirft es danach noch einer regelrechten Schlämmung.

Das auf die eine oder andere Weise gewonnene Produkt bildet ein feines, weiches, gelblich- oder rötlichgrau gefärbtes Pulver, das zum Maueranstrich, oder wenn es hinreichende Deckkraft besitzt, auch zum Ölanstrich, dann allerdings nur gemischt mit weißen Mineralfarben, verwendet wird. Da das natürliche Schiefergrau, mit Firnis angerieben, die Eigenschaft besitzt, sehr hart einzutrocknen, so wird es noch häufiger als „Ölkitt“ zum Ausgleichen unebener Anstrichflächen, oder mit mehr Firnis verdünnt, als sehr dauerhafte Grundierfarbe gebraucht. Die Verwendung des Schiefergraues als Spachtelmasse läßt sich um so mehr empfehlen, weil die damit bedeckten Flächen nach dem Austrocknen mit Wasser und Bimsstein „geschliffen“ werden können.

Bei der Paraffinbereitung verwendet man in England zuweilen einen Tonschiefer, der bis zu 67 % Asche hinterläßt — eine graue Masse, die in jenen Gegenden wohl auch als Grundierfarbe und Spachtelmasse dient.

Im deutschen Handel begegnet man sehr häufig unter dem Namen Schiefergrau einem Gemisch aus weißem Ton und Mineralschwarz, Ruß u. dgl., das mit Ultramarinblau, roten Erdfarben und dergleichen getönt ist und dieselbe Verwendung findet, wie das natürliche Produkt.

Beim Glühen verlieren einzelne Sorten von Schiefertonen,

welche gewisse Mengen von Kohlenwasserstoff, Stickstoff, Schwefel usw. enthalten, diese Elemente und bilden dann eine Masse von ansehnlicher Deckfähigkeit. Derartige Produkte wurden im gemahlenen Zustande ursprünglich unter der Bezeichnung Filling up verkauft, heute findet man jedoch im Handel unter dem gleichen Namen die willkürlichsten Mischungen aus weißen, schwarzen, gelben und roten Mineralfarben, die mehr oder weniger denselben Zweck erfüllen.

b) Zinkgrau.

Mit dieser Benennung werden in der Technik und im Handel eine ganze Anzahl zum Teil sehr verschiedenartiger Produkte belegt. Ursprünglich verstand man unter Zinkgrau den feinen Metallstaub, der sich bei der Zinkverhüttung bildet, und gesammelt ein als Farbe verwendbares graues Pulver darstellt. Später brachte man unter der gleichen Benennung das bei der Zinkweißgewinnung entstehende, durch Kohle verunreinigte und dadurch graugefärbte Zinkoxyd in den Handel, und heute führen zahlreiche Mischungen aus Zinkweiß oder Lithopone mit schwarzen Mineralfarben, Ruß u. dgl. — und wenn man will, auch mit Recht — denselben Namen.

Der Zinkstaub, das eigentliche Zinkgrau, schlägt sich bei der Destillation des Zinkes in den Vorstößen der Muffeln nieder und kommt in dieser Form direkt in den Handel. Er bildet ein gelblich- bis bläulichgraues, sehr feinverteiltes Pulver, das, da es bis zu 98 % aus metallischem Zink besteht, zwar eine bedeutende spezifische Schwere besitzt, aber wegen seiner großen Deckfähigkeit trotzdem im Firnisanstriche sehr ausgiebig ist. Die Anstriche trocknen ziemlich rasch und sehr hart aus, besonders auch auf Metallflächen, weshalb das Zinkgrau fast ausschließlich zum Streichen von Maschinenteilen, Dächern von Schwarzblech und anderem mehr verwendet wird. Derartige Anstriche sind sehr dauerhaft und schützen das Eisen erfolgreich gegen Rostbildung. Die Deckraft des Zinkgraus kommt zwar derjenigen der Bleimennige nicht gleich, seine Ausgiebigkeit ist aber, da die Mennige spezifisch noch schwerer ist, ungefähr ebenso groß. Die Farbe der Anstriche ist ein angenehmes Hellgrau, das jedoch mit der Zeit oft erheblich nachdunkelt. Zinkgrau läßt sich mit Zinkweiß, Schwerspat, Lithopone usw. in jedem Verhältnis mischen und abtönen.

Die im Handel unter den Bezeichnungen Diamantgrau, Silbergrau, Platingrau usw. vorkommenden grauen Farben sind entweder durch Kohle verunreinigtes Zinkoxyd oder willkürliche Mischungen aus Zinkweiß, Lithopone, Schwerspat, Graphit, Ruß, Mineralschwarz usw., die mit gelben oder roten Erdfarben oder Ultramarinblau getönt sind. Die Herstellung dieser Gemische geschieht in der bekannten Weise auf Kollergängen und Balance- oder Schlagmühlen.

VII. Schwarze Erdfarben.

a) Mineralschwarz.

Schieferschwarz (schwarze Kreide, Ölschwarz).

Die unter diesen Bezeichnungen gegenwärtig nur noch in geringen Mengen in den Handel gelangenden Produkte sind, wie das Schiefergrau, sämtlich Schieferton, der bis zu 30 % und mehr Kohlenstoff enthält und nach geeigneter Aufbereitung ein feines, weiches, mehr oder weniger schwarz erscheinendes Pulver liefert.

Solche Schiefertone finden sich in besonderer Reinheit vorzugsweise in Spanien, minder rein auch in Thüringen, bei Osnabrück, im Bayreuthischen, in der Schweiz, Tirol, Italien und an vielen anderen Orten. Sie besitzen eine blauschwarze bis bräunlichschwarze Farbe, werden vorwiegend auf Gängen und Stöcken angetroffen und bergmännisch gefördert. Die schwarzen Tonschiefer sind selten so rein, d. h. frei von Gangart, daß sie ohne weiteres einer Trockenmahlung unterzogen werden können, sondern müssen fast ausschließlich, nachdem sie auf Pochwerken vorzerkleinert sind, eine sorgfältige Schlämmbehandlung durchmachen, die, je nach der Weichheit des Minerals, in verschiedener Weise durchgeführt wird. Während manche Rohstoffe gleich auf den Pochwerken in die Absatzbottiche geschlämmt werden können, erfordern andere noch eine, unter Umständen sehr scharfe Mahlung auf großen Naßmühlen. Das Schlämmprodukt setzt sich gewöhnlich leicht ab und bildet, lufttrocken, weiche Massen, die von selbst in ein feines Pulver zerfallen.

Das Mineralschwarz besitzt eine gute Deckkraft, nimmt aber mit Firnis angerieben bis zu 33 % von diesem auf, weshalb die Anstriche auf jeder Grundlage sehr langsam trocknen. Es leistet als Wasserfarbe im Tapetendruck gute Dienste und wird, mit Weiß vermischt, zur Herstellung der im vorigen Kapitel erwähnten grauen Mineralfarben benützt, denen es eine bläuliche Färbung erteilt. Mit Salpeter geglüht, verpufft es und hinterläßt bei der Säurebehandlung des Glührückstandes einen aus Kieselerde und Tonerde bestehenden weißen Körper, der demnach den Träger des färbenden Kohlenstoffes ausmacht.

Eine größere Bedeutung hat das Mineralschwarz in der modernen Farbentechnik, der weit farbkräftigere künstliche schwarze Farben in ausgiebiger Menge zur Verfügung stehen, nicht mehr.

b) Graphit.

Reißblei, Pottloth, Ofenschwärze.

Vor noch nicht allzu langer Zeit hat man den Graphit für eine Verbindung des Eisens mit dem Kohlenstoffe gehalten, er ist jedoch

nichts anderes als eine Kohlenstoffmodifikation, gemischt mit eisenhaltigem Sand. Er findet sich im Mineralreich ziemlich verbreitet, allerdings auch in sehr verschiedener Reinheit und kommt hauptsächlich auf Gängen des Ur- und Übergangsgebirges in abgerundeten Massen im Granit, Gneis, Glimmerschiefer, Urkalk vor. Die wichtigsten Fundorte des Graphites sind Borrowdale in Schottland, Keswick in England (Cumberland), das südliche Sibirien, Insel Ceylon, Passau, Marbach, Montabaur im Westerwald, Yps, Böhmen, Mähren, Schweden usw. Den reinsten Graphit liefert Ceylon, dieser hat 1,2—6 % Aschengehalt, die am wenigsten reinen Sorten kommen aus Schweden und von Passau mit 40 bis über 60 % Aschengehalt. Neuerdings sind in den Ingelibergen in Kapland und in Natal große Graphitlager entdeckt worden, zu deren Ausbeutung sich die Natal Graphite and Minerals Mines, Ltd. gebildet hat.

In Bayern, im Passauer Walde, wird nach Prof. Weinschenk ein „flinziger" Graphit gewonnen, der den böhmischen bei weitem übertrifft und wohl nur dem Ceylongraphit, nicht aber dem madagassischen nachsteht. Auch die übrigen europäischen Lagerstätten liefern keine ähnlich vollwertigen Sorten.

Der Graphit oder das sogenannte Reißblei ist, wie der Diamant, reiner kristallisierter Kohlenstoff, seine Kristallform und seine physikalischen Eigenschaften sind jedoch von denen des Diamants wesentlich verschieden. Er kristallisiert nämlich in Tafeln oder Blättchen, welche nach einigen dem hexagonalen, nach anderen dem monoklinen Systeme angehören, oder er bildet derbe, blätterig schuppige, oder erdige Massen, bisweilen zeigt er auch eine faserige Textur. Die Farbe des Graphits ist grauschwarz und metallisch glänzend. Er ist vollkommen undurchsichtig, fühlt sich fettig an und färbt grau ab. Während der Diamant die oberste (zehnte) Stufe der Härteskala einnimmt, steht der Graphit beinahe auf der untersten Härtestufe (Härte = 1,5). Sein spezifisches Gewicht beträgt 1,8—2,5. Behufs Reinigung wird der Graphit nach mechanischer Zerkleinerung geschlämmt und dann chemisch behandelt. Durch Schmelzen mit Ätznatron oder mit Soda und Schwefel, Einwirkung von Salzsäure, von Flußsäure, von chlorsaurem Kali und Schwefelsäure und durch andere sehr energische chemische Einwirkungen kann man den so außerordentlich widerstandsfähigen Graphit bis auf 1—2 % Aschengehalt reinigen; aber alle diese Methoden bieten für den Großbetrieb die Schwierigkeit, daß es an genügend für die Dauer haltbaren Gefäßen mangelt, in denen die Reinigungsverfahren vorgenommen werden könnten. Man wird daher im allgemeinen vorziehen, möglichst reinen Graphit, der nur einer mechanischen Behandlung bedarf, zu verarbeiten.

Eine dem Graphite sehr ähnliche Modifikation des Kohlenstoffes bildet sich auch beim Schmelzen des Eisens mit Kohle im Hochofenbetriebe und führt die Bezeichnung Hochofengraphit. Seine Ent-

stehung ist auf die Fähigkeit des schmelzenden Eisens, Kohlenstoff aufzulösen, zurückzuführen. Beim langsamen Erstarren des Eisens scheidet sich der letztere zum größeren Teile wieder in Form von Graphit aus. Auch wenn die im Leuchtgase enthaltenen schweren Kohlenwasserstoffe stark erhitzt werden, bildet sich eine dem Graphite sehr nahe kommende Modifikation des Kohlenstoffes, die in der Leuchtgasfabrikation als sogenannter Retortengraphit bekannt ist. Diese Modifikation ist aber außerordentlich hart und spröde und findet für Farbzwecke keinerlei Verwendung.

In der Praxis scheidet man den Graphit, je nach seinem Aussehen und seiner Deckfähigkeit, scharf in amorphen und blättrigen, von denen fast ausschließlich nur der erstere in der Farbentechnik einige Anwendung findet. Entsprechend seiner Aufbereitung, ob nur trocken vermahlen, oder mehr oder weniger sorgfältig geschlämmt, stellt der Graphit zu Anstrichzwecken ein Pulver von verschiedener Feinheit und Aussehen dar. Im gemahlenen Zustande ist das Pulver von geringerer Feinheit und von mehr schwärzlicher Farbe, der geschlämmte Graphit dagegen ist bei weitem feiner und zeigt beim Aufstrich mit dem Spachtel auf der Strichfläche bedeutenden silberähnlichen Metallglanz und wird deshalb wohl auch mit dem Namen Silbergraphit bezeichnet. Der zu Farbenzwecken geeignetste Graphit ist der böhmische, der auch fast ausschließlich auf dem Kontinent im Handel zu finden ist. In der Malerei und im Firnisanstriche hat der Graphit so gut wie gar keine Bedeutung, wenn man von dem immer seltener werdenden Anstriche eiserner Gegenstände mit Graphit absehen will. Ab und zu trifft man auch noch Figuren aus Stein oder Gips, die mit einem Graphitanstriche versehen sind, um ihnen ein metallähnliches Aussehen zu geben. In Deutschland und dem mitteleuropäischen Norden wird der Graphit fast ausschließlich nur zum Wichsen eiserner Öfen benützt, wozu er allerdings wegen seiner Feuerbeständigkeit das passendste Material abgibt. In neuerer Zeit verwendet man ihn in Rußland, wo die Blechbedachung der Häuser noch vorherrscht, zum Streichen von solchen Dächern, die er vorzüglich gegen Rost schützen soll.

Wenn man auch in Mischung mit Weiß ein vollkommen neutrales Grau herstellen kann, so findet der Graphit für die Zwecke der feineren Malerei doch keine Anwendung. Bedeutend ist aber der Verbrauch für die Bleistiftfabrikation. Zu diesem Zwecke wird der Graphit in Mischung mit Ton angeschlämmt, das auf Walzenmaschinen vollkommen homogen vermahlene Gemenge zu Stäbchen geformt und in dieser Gestalt geglüht. Die mehr oder minder große Härte und Schwärze der Bleistifte richtet sich nach dem quantitativen Zusammensetzungsverhältnis von Ton und Graphit und der Temperatur beim Glühen. Für diese Zwecke ist natürlich nur der allerfeinste und reinste, eventuell sorgfältigst gereinigte Graphit

zu verwenden: der sogenannte „amorphe“ Graphit. Der blättrige Graphit wird zu Schmelztiegeln verarbeitet, die besonders widerstandsfähig sind und z. B. auch zum Glühen der Schwärze dienen. Eine wichtige Verwendung findet Graphit als guter Leiter der Elektrizität, ferner in der Galvanoplastik und für Gießerei- und hüttenmännische Zwecke, Pulverfabrikation, Herstellung von Dinasziegeln und feuerbeständigen Steinen und Stopfbüchsenpackungen usw., auch — in Mischung mit Öl und Fett — als Schmiermittel.

Künstlicher Graphit für Farbenzwecke, wie auch für Elektroden, Elemente und elektrolytische Zwecke wird im elektrischen Ofen aus Mineralkohle, Koks, Petroleumkoks usw. gewonnen von der International Acheson Graphite Co. in New-York[1].

Die Wertbestimmung des Graphits beruht auf seinem Reduktionsvermögen. Nach Schwarz mischt man eine bestimmte Menge Graphit innig mit einer überschüssigen Menge von Bleioxyd, erhitzt das Gemenge in einem gut verschlossenen Tiegel bis zum Schmelzen des Bleioxydes, auf welcher Temperatur man einige Zeit erhält. Der sich durch die Reduktion ausscheidende Bleiregulus wird gewogen, und auf 34,5 Teile metallischen Bleies 1 Teil Kohle = reiner Graphit angenommen.

Graphit wird durch Zusätze von Ruß oder Holzkohle zuweilen verfälscht.

c) Bleierz.

Bleiglanz.

Eine Verbindung des Bleies mit Schwefel, das sogenannte Bleierz, PbS, aus welchem das metallische Blei hüttenmännisch gewonnen wird, besitzt ebenfalls, besonders wenn das Mineral frei von Gangart ist, eine tiefschwarze Farbe, die allerdings beim Vermahlen der Stücke etwas ins Bräunliche gezogen wird. Einen eigentlichen Wert als Anstrichfarbe besitzt dieses Mineral nicht, da das daraus gewonnene Pigment zu teuer kommt, anderseits aber auch durch die künstlichen Schwärzen in Aussehen und Wirkung vielfach weit übertroffen wird. Nach Gentele wurde es seinerzeit angewendet, um es als körniges Pulver, von welchem der Staub abgesiebt war, auf gefirniste Flächen zu streuen, so daß die einzelnen Körner in verschiedenen Richtungen mit metallischem Glanze spiegelten und so der Oberfläche ein eigenartiges Aussehen gaben. Derselbe Effekt wird gegenwärtig jedoch mit grob zerstoßenem, verschieden gefärbtem Glaspulver erreicht. —

Eisenoxydul-Oxyd als schwarze Farbe wird nach Wülfing D.R.P. 121744 und 183118 aus Eisenchlorür- oder -sulfatlösung

[1] Siehe auch: Farbenzeitung 1914/15, S. 993. — Farbe u. Lack 1921, S. 57.

durch Fällen mit Ammoniak, Luftoxydation und Glühen gewonnen; auch nach D.R.P. 182221 durch Fällen einer Ferrosalzlösung mit Alkali oder Alkalicarbonat. Diese Farbe ist sehr deckkräftig und dient fast ausschließlich zum Anstrich von Eisen. —

Ein neues Verfahren zur Gewinnung von Mineralfarben hat der schwedische Ingenieur C. A. Arwendson erfunden. Es beruht auf der künstlichen Verwitterung durch Wärme und Feuchtigkeit (Rösten, Mahlen, Schlämmen) von kieshaltigen Gesteinen aus Tonschiefer, und ähnlichen. Das Rösten erfolgt in besonders erbauten Öfen, und dadurch, daß man das Material unter verschiedenen Wärmegraden behandelt, erzielt man verschiedene Farbentönungen.

Auf diese Weise würde es möglich sein, die verwitterten Gesteinshaufen aus Kieserzgruben und bei der Scheidung abfallenden minderwertigen Gesteinsarten der Schwefel-, Magnetkies-, Zink und Bleiglanzgruben, Hämatiterz in Farbmaterialien umzuarbeiten. Die Farben sollen besonders fest haften und haltbar sein, gegen hohe Wärmegrade beständig, die aus Ton hergestellten sogar feuerfest sein. Eine Versuchsfabrik, die bereits 75—100 t Farbmasse herstellt, ist am Norrbäckensee in Grängesberg bereits im Betrieb.

(Prometheus Nr. 1540, 5. Mai 1919.)

Dritter Abschnitt.

Die künstlichen Körperfarben.

A) Die künstlichen anorganischen Körperfarben (Mineralfarben).

Erster Teil.

Die bei der Farbenfabrikation verwendeten Rohmaterialien, ihre Darstellung, Eigenschaften und qualitative Untersuchung.

Die nutzbringende technische Verwertung der chemischen Umsetzungen, auf welchen vorwiegend die Entstehung der Mineralfarben und Farblacke beruht, erfordert naturgemäß eine genaue Kenntnis der hierbei in Verwendung kommenden Rohmaterialien und ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften. Ohne diese Kenntnis ist es unmöglich, die Verfahren selbst, oder deren nächsten Zweck, die Erzeugung der gefärbten Niederschläge und die Nutzbarmachung der sich dabei bildenden Zwischenprodukte hinreichend zu verstehen, die entweder den färbenden Anteil der Körperfarben ausmachen oder ihm als Unterlage, oder auch beiden Zwecken zusammen dienen. Die Eigenschaften derjenigen Umsetzungsprodukte, welche als reine Farben anzusehen sind, wie chromsaures Blei, Kupferhydrat, Mennige usw., werden später gelegentlich ihrer fabrikmäßigen Herstellung erschöpfend besprochen, so daß wir auf das dort Gesagte verweisen können. Die Beschreibung der diesen Farben als Unterlage dienenden Körper, welche entweder, wie es zumeist in der Farblackfabrikation der Fall ist, mit diesen zusammen entstehen oder ihnen bei ihrer Bildung auf rein mechanischem Wege zugemischt werden, soll in diesem Teile des Buches zugleich mit der Abhandlung über die Rohmaterialien und deren Eigenschaften gegeben werden. Damit wird ein den älteren Lehrbüchern anhaftender Mangel beseitigt, und den Lesern, welchen eingehendere chemische Kenntnisse fehlen, Gelegenheit geboten, sich weiter auszubilden. Um ein leichteres Verständnis anzubahnen, soll nur das berührt werden, was für die Farbenfabrikation von Belang ist, darunter zugleich auch jene Verbindungen, welche teilweise oder ausschließlich in der fabrik-

mäßigen Herstellung der später zu beschreibenden Farblacke Anwendung finden.

Bezüglich der eingeflochtenen analytischen Beispiele und Anleitungen sei auf die im Anhange eingehender behandelten Ausführungen über Analyse im allgemeinen verwiesen[1].

a) Verbindungen des Aluminiums (Tonerdesalze).

Aluminiumsulfat, schwefelsaure Tonerde,

$Al_2(SO_4)_3 + 18\,H_2O$. Mol.-Gew. 664,8.

Tonerdesulfat wird in großen Massen fabrikmäßig durch Erhitzen von eisenfreiem Ton mit Schwefelsäure hergestellt. Es wird in der Technik vielfach an Stelle des Alauns verwendet und in Form von großen viereckigen Stücken von weißer Farbe, wohl auch unter der Bezeichnung „konzentrierter Alaun“, in den Handel gebracht. Tonerdesulfat wird aus Ton (Alaunerde, Kryolith) oder Bauxit dargestellt, wie bei der Fabrikation des Alauns näher beschrieben ist (s. d.). Erfolgte die Darstellung aus Ton oder Alaunerde, so wird, zwecks Entfernung des Eisens, die mit Wasser verdünnte Tonerdesulfatlösung mit Ferrocyankalium versetzt, wobei sämtliches Eisen in Form von Berlinerblau niederfällt. Aus dem Kryolith wird das Salz dadurch erhalten, daß man die aus dem Natriumaluminat (Tonerdenatron) abgeschiedene Tonerde in Kammerschwefelsäure (52° Bé), welche auf 80—90° C. erhitzt ist, einträgt. Wenn eine weitere Lösung nicht mehr erfolgt, läßt man die konzentrierte Lösung sich durch längeres Stehen klären und bringt die klare Lauge in kupferne Kessel, in denen sie bis zum Schmelzen der Salzmasse eingedampft wird. In diesem Zustande wird sie mittels kupferner Schöpfkellen in kupferne flache, viereckige Formen gegossen, wo sie erstarrt.

Alaun (Kalialaun),

$Al_2K_2(SO_4)_4 + 24\,H_2O$ oder $K_2SO_4 + Al_2(SO_4)_3 + 24\,H_2O$.
Mol-Gew. 948.

Die wichtigsten Ausgangsmineralien zur fabrikmäßigen Gewinnung des Alauns sind der Alaunschiefer und die Alaunerde.

Der Alaunschiefer ist eine schieferige Tonart (Tonschiefer oder Schieferton), die mit Schwefelkies (FeS_2) durchsetzt und durch Braunkohle dunkel gefärbt ist. Alaunerde ist dagegen ein mit Schwefelkies und Bitumen gemengter Ton.

Zur Darstellung des Alauns werden die genannten Mineralien, je nach ihrer Beschaffenheit, längere Zeit dem Verwittern ausgesetzt, oder einer Röstbehandlung unterworfen. Im ersteren Falle wird der Schwefelkies durch den Sauerstoff der Luft unter Mitwirken von

[1] Die mineralischen Hilfsrohstoffe in der Farbenindustrie. Farbe und Lack 1921.

Wasser zu Eisenvitriol und freier Schwefelsäure oxydiert, welche letztere mit einer entsprechenden Menge Tonerde, Tonerdesulfat bildet: $FeS_2 + 7\,O + H_2O = FeSO_4 + H_2SO_4$. Ähnlich ist die Wirkung des Röstens der Mineralien. Das Eisenbisulfid (FeS_2) bildet schweflige Säure und Eisenmonosulfid (FeS). Während die entstandene schweflige Säure unter Bildung von Aluminiumsulfit und -sulfat zersetzend auf den Ton einwirkt, geht das Eisenmonosulfid in Eisenvitriol und dieser in Ferrisulfat über, wobei freie Schwefelsäure entsteht, die einen neuen Anteil Ton zersetzt.

Das Auslaugen der gerösteten und verwitterten Alaunerze geschieht in großen, terrassenförmig übereinander aufgestellten Auslaugekästen, derartig, daß die gewonnenen Laugen aus einem Kasten in den zunächst liegenden tieferen abgelassen werden, von diesem wieder in einen darunterstehenden und so fort, bis schließlich die immer stärkeren Flüssigkeiten mit einem spezifischen Gewicht von 18—20, selten bis 25° Bé als Rohlaugen in einem gemeinschaftlichen Sammelbehälter ankommen. Hier verbleiben sie, bis sich die gröberen Unreinlichkeiten in Form eines braunroten Schlammes (Eisenschlamm) abgesetzt haben. Die geklärten Laugen werden dann zwecks Eindampfens zur Kristallisation in das sogenannte Siedehaus geführt. Das Abdampfen geschieht entweder in bleiernen Pfannen, in gußeisernen Kesseln oder in gemauerten Pfannen mit flachem Gewölbe, deren Heizung durch direkte Wirkung der Feuerung auf die Oberfläche der Lauge oder durch eingelegte Feuerröhren geschieht. Da die Rohlaugen gewöhnlich viel Eisenvitriol enthalten, so sind viele Alaunwerke zugleich Vitriolwerke.

Wenn die Laugen soweit abgedampft sind, daß sie ein spezifisches Gewicht von 1,40 zeigen (Gutlauge, Garlauge), so scheidet sich basisches Ferrisulfat ab, und die Lauge wird rotgelb. Nach dem Klären gelangt sie in die Präzipitierkästen (Schüttelapparate), um hier durch Zusatz eines Kalium- oder Ammoniumsalzes gefällt zu werden. 100 Teile Aluminiumsulfat bedürfen zur Fällung 43,5 Teile Chlorkalium oder 50,9 Teile Kaliumsulfat oder 47,8 Teile Ammoniumsulfat. Der Alaun scheidet sich als feines kristallinisches Pulver (Alaunmehl) aus, welches wiederholt gewaschen wird, um es von der anhängenden Mutterlauge zu befreien. Diese Behandlung wird jetzt meistens in Zentrifugen vorgenommen. Durch Umkristallisieren wird das Alaunmehl in die handelsübliche Form von größeren Kristallen gebracht.

Bei der Darstellung des Alauns aus Kryolith (d. i. Natrium-Aluminium-Fluorid) wird dieser mit Calciumcarbonat gemischt, und das Gemenge erhitzt, wobei sich unter Entweichung von Kohlensäure im Wasser lösliches Natriumaluminat (Tonerdenatron) und unlösliches Fluorcalcium bildet: $Al_2Na_6F_{12} + 6\,CaCO_3 = Al_2(ONa)_6 + 6\,CaF_2 + 6\,CO_2$. Nach dem Auslaugen des Natriumaluminats mit Wasser leitet man die aus der vorhergehenden

Schmelzung gesammelte Kohlensäure in die Lösung, wodurch unter Bildung von Natriumcarbonat (Soda) Tonerdehydrat ausgeschieden wird. Wenn sich dieses abgesetzt hat, zieht man die Sodalauge ab und löst das ausgewaschene Tonerdehydrat in verdünnter Schwefelsäure. Die erhaltene Lösung wird entweder zur Bildung von Alaun mit einem Kalisalze versetzt oder für sich zur Erzeugung von Tonerdesulfat (s. d.) abgedampft. Die Sodalauge wird auf Kristallsoda verarbeitet.

Zwecks Gewinnung des Alauns aus Bauxit schließt man diesen durch Erhitzen mit Natriumcarbonat oder mit einem Gemenge von Natriumsulfat und Kohle auf und laugt aus der erhaltenen Schmelze das Natriumaluminat mit Wasser aus. Bauxit ist ein Mineral, das im wesentlichen aus eisenoxydhaltigem Tonerdehydrat mit etwas Kieselsäure besteht.

Der Kalialaun ist eines der wichtigsten technischen Salze. Er kristallisiert in farblosen, durchsichtigen, zuweilen sehr großen Oktaedern und löst sich schwer in kaltem, dagegen leicht in heißem Wasser. Die Lösung besitzt einen säuerlichen zusammenziehenden Geschmack. Der Alaun schmilzt beim Erwärmen in seinem Kristallwasser, und indem er dieses verliert, verwandelt er sich in eine schwammige weiße Masse (Alumen ustum), die sich nur schwer wieder in Wasser löst. Beim starken Glühen zersetzt sich der Alaun.

Kalialaun findet in der Technik eine ausgedehnte Anwendung, insbesondere in der Färberei, zur Fabrikation der Mineralfarben und Farblacke, in der Weißgerberei, zum Unlöslichmachen des Leimes in der Papierfabrikation usw.

Der neutrale oder kubische Alaun wird erhalten, wenn man Alaun mit Tonerdehydrat digeriert oder indem man dem Alaun durch Zusatz von Kalium- oder Natriumcarbonat so lange Schwefelsäure entzieht, bis sich Tonerdehydrat auszuscheiden beginnt. Man stellt ihn auch durch Kochen von 12 Teilen Alaun und 1 Teil gelöschtem Kalk in Wasser dar. Der kubische Alaun besitzt die Zusammensetzung $K_2SO_4 . Al_2S_2O_9$ und kristallisiert in Würfeln.

Natriumalaun, $Na_2SO_4 . Al_2(SO_4)_3 + 24\,H_2O$. Mol.-Gew. 917, wird erhalten, wenn man in eine auf 50—60° C. erwärmte Lösung von Tonerdesulfat wasserfreies, möglichst reines Natriumsulfat (Glaubersalz) einträgt und aus der erhaltenen Lösung das gebildete Doppelsalz beim Stehen auskristallisieren läßt.

Natrium-Aluminat, Tonerdenatron, $Al_2Na_2O_4$. Mol.-Gew. 164.

Diese Verbindung entsteht, wenn man gepulverten Bauxit mit Natronlauge kocht, oder dasselbe Mineral mit Soda in einem Flammofen so lange erhitzt, bis eine herausgenommene Probe mit Salzsäure nicht mehr aufbraust. Es hat die Eigenschaft, aus der Luft, wenigstens in seinen äußeren Schichten, etwas Feuchtigkeit und Kohlen-

säure zu absorbieren, weshalb die sonst leicht zu erzielenden Lösungen stets von ausgeschiedenem Tonerdehydrat getrübt erscheinen. Die klaren Lösungen trüben sich jedoch lange nicht, wenn sie nicht stärker als 10—12 Bé sind.

In sehr reinem Zustande erhält man Tonerdenatron durch Auflösen von gefälltem Tonerdehydrat in Ätznatron. Es findet eine bevorzugte Anwendung als Beize in der Färberei und im Zeugdruck, ist aber weniger brauchbar bei der Herstellung von Farblacken, die dadurch meist zu spröde werden.

Aluminiumacetat, essigsaure Tonerde, $Al_2(C_2H_3O_2)_6$.
Mol.-Gew. 408,

wird durch Fällen einer Tonerdesulfatlösung mit Bleizucker, Baryum- oder Calciumacetat erhalten. Die von den Sulfaten abgezogene Flüssigkeit wird entweder in diesem Zustande verwendet oder bei gelinder Wärme zur Trockne verdampft. In letzterer Form bildet die essigsaure Tonerde eine gummiartige, nicht kristallisierbare Masse, die leicht zerfließlich ist. Die Verbindung wird in der Farbenfabrikation seltener angewendet.

Aluminiumchlorid, Chloraluminium, $Al_2Cl_6 + 12\,H_2O$.
Mol.-Gew. 265,8,

entsteht analog dem vorher beschriebenen Salze, durch Zersetzen einer Tonerdesulfatlösung mit Chlorbaryum oder Chlorcalcium. Das wasserfreie Chloraluminium wird durch Glühen eines Gemenges von Tonerde und Kohle im Chlorgasstrome erhalten.

Kennzeichen der Aluminiumsalze.

Alle löslichen Aluminiumsalze haben einen eigentümlich süßsäuerlichen, stark zusammenziehenden Geschmack, sind farblos und reagieren sauer. Beim Glühen verlieren sie ihre Säure. Die in Wasser unlöslichen werden meist von Salzsäure oder anderen Mineralsäuren gelöst. In den Lösungen bewirken kaustische Alkalien einen schleimigen Niederschlag von Tonerdehydrat, der sich im Überschusse wieder löst. Denselben Niederschlag bringt Ammoniak in den Lösungen hervor, wobei jedoch eine Lösung im Überschusse des Fällungsmittels nicht stattfindet, die Fällungen sind im Gegenteil um so vollständiger, je reicher die Aluminiumlösung an Ammoniumsalzen ist. Auch Schwefelammonium erzeugt in den Aluminiumlösungen einen Niederschlag, der jedoch nicht aus Schwefelaluminium, sondern aus Tonerdehydrat besteht. Mit Kohlensäure geht die Tonerde keine Verbindungen ein. Vor dem Lötrohr erhitzt, geben die Aluminiumsalze beim Befeuchten mit wenig salpetersaurem Kobalt eine charakteristische, schöne blaue, schwer schmelzbare Masse. Die Aluminiumsalze zeigen eine große Neigung zur Bildung

von Doppelsalzen (Alaun). In den wahrscheinlich sehr vielseitigen Verbindungen mit der Kieselsäure finden sie sich in außerordentlich zahlreichen Gesteinsarten und Mineralien und gehören somit zu den verbreitetsten Stoffen der Erde (s. Erdfarben).

Qualitative Prüfung der Aluminiumsalze.

Alaun. Die chemische Untersuchung des Alauns beschränkt sich in den meisten Fällen auf eine Prüfung seines Gehaltes an Eisen und freier Schwefelsäure. Auf Eisen prüft man mittels Ferrocyankalium oder Kaliumsulfocyanid. Alaun soll vollständig eisenfrei sein.

Die Prüfung auf freie Schwefelsäure nimmt man (nach Giesecke) mittels Blauholztinktur vor. Ist freie Säure vorhanden, so färbt sich die Tinktur schwach gelb, bei vollkommener Neutralität der Salze dagegen tief violettrot.

Im übrigen gibt schon die Kristallform und das Aussehen der fraglichen Handelsprodukte einen Anhalt für deren Reinheit.

Aluminiumsulfat ist auf Eisen, freie Säure, Natriumsulfat, Wasser und bei geringeren Sorten auch auf Arsen zu untersuchen. Zum Nachweis des Eisens säuert man die Tonerdesulfatlösung mit Salpetersäure an und prüft mit Ferrocyankalium oder Kaliumsulfocyanid. Freie Säure wird, wie bei Alaun, mit Blauholztinktur nachgewiesen. Arsen durch Einleiten von Schwefelwasserstoff oder mittels des Marshschen Apparates. Einen Gehalt an Natriumsulfat ermittelt man durch Fällen der Lösung mit Ammoniak, Verdampfen des Filtrates und Glühen des Rückstandes im Platintiegel bis zur Verjagung der Ammoniumsalze, Lösen des Glührückstandes in Wasser und Prüfen der Lösung mit Chlorbaryum. Den Wassergehalt berechnet man nach dem Trocknen einer Durchschnittsprobe (bei 100° C.). Technisches Tonerdesulfat ist selten eisenfrei.

Aluminiumchlorid unterliegt selten einer Untersuchung. Man prüft höchstens auf Eisen, wie vorher angegeben.

Aluminiumacetat. Neben der Kontrolle des spezifischen Gewichts ist hier eine Prüfung auf Eisenverbindungen vorzunehmen.

b) Antimonsalze.

Antimonchlorür, Dreifach-Chlorantimon, $SbCl_3$. Mol.-Gew. 225,7.

Die Verbindung stellt einen weißen, in der Kälte blättrig-kristallinischen, butterartigen, bei 72° C. zu einer öligen Masse schmelzenden und bei 230° C. siedenden Körper dar, der in feuchter Luft leicht zerfließt. Mit viel Wasser zusammengebracht, wird es unter Abscheidung eines weißen Niederschlages (Algarot) zersetzt. Der Niederschlag entsteht jedoch nicht, wenn man der konzentrierten Antimonchlorürlösung vor dem Verdünnen mit Wasser gelöste Weinsäure oder auch Salzsäure zufügt.

Antimonchlorür wird technisch durch Auflösen von Dreifach-Schwefelantimon in Salzsäure dargestellt. Nach dem Verdampfen des Wassers wird der Rückstand einer Destillation unterzogen. Nach E. Kopp wird die Lösung des Antimonsulfürs in Salzsäure wesentlich erleichtert, wenn man es vorher bei mäßiger Hitze in einem Luftstrome, welcher Wasserdampf enthält, röstet, wobei das Antimonsulfür unter Entweichen von schwefliger Säure zum größten Teile in Antimonoxyd übergeht, das sich dann sehr leicht in Salzsäure löst.

Antimonchlorür wird in der Technik häufig auch „Antimonchlorid" genannt, worauf hier besonders aufmerksam gemacht werden möge. In chemischer Auffassung ist Antimonchlorid Fünffach-Chlorantimon, $SbCl_5$.

Brechweinstein, weinsaures Antimonoxydkali,
$K(SbO)C_4H_4O_6 + 1/2 H_2O$ (Kaliumantimonyltartrat). Mol.-Gew. 332,4.

Dieses Salz, das eine häufige Anwendung in der Farblackfabrikation findet, kristallisiert in glänzenden rhombischen Oktaedern, welche in 15 Teilen kaltem und 3 Teilen siedendem Wasser löslich sind. Säuren fällen aus der Lösung antimonhaltige Niederschläge, welche sich in Salzsäure und Weinsäure lösen. Brechweinstein wirkt stark brechenerregend und in größeren Dosen giftig. In neuerer Zeit wird der Brechweinstein in der Technik durch die billigeren Alkalidoppelsalze des Fluorantimons ersetzt, von denen das wichtigste

Antimonfluoridschwefelsaures Ammonium,
$SbF_3 . (NH_4)_2SO_4$, mit 46,94 % Antimonoxyd, ist.

Es kristallisiert sehr leicht in Formen des hexagonalen Systems und ist aus der ganzen Gruppe der Antimonfluoriddoppelsalze in Wasser am leichtesten löslich. 1 Teil Wasser löst bei 24° C. 1,4 Teile Salz, bei Siedetemperatur 1 Teil Wasser sogar 15 Teile Salz auf.

c) Arsenverbindungen.

Arsenik.

Arsenige Säure, Arsenigsäureanhydrid, Arsentrioxyd, Arsenikblumen, Giftmehl, Hüttenrauch.

As_2O_3. Mol.-Gew. 198.

Arsenigsäureanhydrid findet sich, obgleich selten, im Mineralreiche als Arsenikblüte. Die künstlich hergestellte arsenige Säure kristallisiert gewöhnlich in glänzenden, durchsichtigen Oktaedern des tesseralen Systems, unter gewissen Bedingungen aber auch in Formen des rhombischen Systems und ist demnach dimorph. Beim Erhitzen verflüchtigt sich der Arsenik, ohne vorher zu schmelzen und bildet

einen farblosen Dampf, der sich an kälteren Körpern als Sublimat ansetzt. Fein gemahlen stellt die arsenige Säure ein schweres, weißes geruchloses und nahezu geschmackloses, höchstens etwas metallisch schmeckendes Pulver dar, das sich ziemlich schwierig in Wasser löst. Viel leichter erfolgt die Lösung in kaustischen oder kohlensauren Alkalien, mit deren Hilfe auch meistens die in der Technik verwendeten Arseniklösungen hergestellt werden. Auch Salzsäure löst Arsenik leicht. Erhitzt man Arsenigsäureanhydrid bis nahe zu seiner Verflüchtigungstemperatur und erhält einige Zeit auf dieser Temperatur, so wird es amorph und schmilzt zu einem farblosen, vollkommen durchsichtigen Glase, das aber an der Luft allmählich trübe, dann porzellanartig weiß und schließlich ganz undurchsichtig wird — es geht wieder in den kristallinischen Zustand über. Die amorphe (glasartige) Modifikation der arsenigen Säure zeigt einen wesentlich anderen physikalischen Charakter, als die kristallinische. So löst sie sich z. B. weit schneller und in größerer Menge in Wasser auf wie der kristallinische Arsenik: 1 Teil des letzteren erfordert zur Lösung 335 Teile Wasser von + 15° C., 1 Teil der amorphen Modifikation dagegen nur 108 Teile Wasser derselben Temperatur. Weniger auffallend ist jedoch der Löslichkeitsunterschied in der Siedehitze, denn hier löst sich 1 Teil kristallinischer Arsenik in 46 Teilen Wasser, 1 Teil amorpher in 30 Teilen.

Die arsenige Säure ist eines der heftigsten Gifte (siehe Arsenikkrankheit).

Im großen wird der Arsenik auf den Arsenikhütten durch Rösten von arsenhaltigen Erzen gewonnen. So erhält man ihn bei der Verarbeitung arsenhaltiger Kobalt-, Nickel-, Silber- und Zinnerze von den Blaufarbenwerken auf Zinn- und Silberhütten usw. als Nebenprodukt, indem man die arsenhaltigen Erze in Flammöfen röstet und die sich entwickelnden Dämpfe durch Kanäle und Kammern leitet, wo sie sich zu einem weißen Sublimat verdichten. Zuweilen finden sich in der arsenigen Säure kleine Mengen von Antimonoxyd und Schwefelantimon.

Der Arsenik dient in der Farbenfabrikation zur Darstellung des Schweinfurtergrüns und anderer Arsenkupferfarben (s. diese).

Als mechanische Verunreinigung kann der Arsenik des Handels, wenn nicht grobe Verfälschung vorliegt, nur Koksasche in geringen Mengen enthalten und muß sich also entweder völlig oder doch bis auf nur sehr unbedeutende Spuren verflüchtigen lassen. Man nimmt die Sublimation am besten in einer Porzellanschale vor, welche mit einer anderen Schale, oder einer Glastafel, Glasschale usw. bedeckt ist, und beobachtet die Färbung des entstehenden Sublimates. Zeigt sich bei vorsichtig geleiteter Sublimation, d. h. bei möglichst niedriger Temperatur, der erste Anflug etwas rötlich gefärbt, so enthält der Arsenik geringe Mengen von Schwefel. Ein Gehalt von Selen zeigt sich im Arsenmehl des Handels durch rötliche

Färbung an. Der Nachweis des Selens kann durch Erhitzen des fraglichen Arseniks mit einer Lösung von Cyankalium vorgenommen werden. Cyankalium entzieht dem Arsenmehl das im höchst feinverteilten Zustande vorhandene Selen vollständig, das dann durch Übersättigen des Auszuges mit verdünnter Salzsäure gefällt wird

Die glasartige Modifikation des Arseniks, die im Handel unter der Bezeichnung Weißglas zu finden ist, muß, da sie durch Sublimation des Arsenmehles erhalten wird, in höherem Grade rein sein, als dieses. Besitzt das Weißglas eine rötliche Färbung (rotes Arsenglas), so rührt diese von einer Verunreinigung durch bei der Sublimation mitgerissene Schwefelmetalle, wie Blei- und Eisensulfid her, die beim Erwärmen des feingepulverten Glases mit einer Kaliumsulfidlösung (oder mit Kalilauge und Schwefel) zurückbleiben. Wird das gepulverte Rotglas mit Kalilauge allein behandelt, so bleibt metallisches Arsen als schwarzer Rückstand. Gelbglas ist ebenfalls die glasartige Modifikation des Arseniks, welche bei der Sublimation durch freien Schwefel gelb gefärbt worden ist.

d) Baryumsalze.

Baryumcarbonat, kohlensaures Baryum, $BaCO_3$. Mol.-Gew. 197.

Das kohlensaure Baryum findet sich in der Natur als Witherit (siehe Erdfarben). Es kristallisiert in rhombischen Säulen und dient in der Technik vorwiegend als Ausgangsmaterial zur Darstellung der Baryumsalze. Künstlich wird Baryumcarbonat als weißes, amorphes, erdiges, geschmack- und geruchloses Pulver durch Fällen eines löslichen Baryumsalzes mit Natriumcarbonat (Soda) erhalten (siehe Farblacke). Es löst sich in Salz- und Salpetersäure, sowie in kohlensäurehaltigem Wasser und ist giftig.

Baryumsulfat, schwefelsaures Baryum, $BaSO_4$. Mol.-Gew. 232,7.

Als Mineral (Schwerspat) kommt das Baryumsulfat in großen, wohlausgebildeten Kristallen des rhombischen Systems hauptsächlich in Deutschland vor. Der natürliche Schwerspat kann, wie der Witherit, als Ausgangsmaterial für die Herstellung anderer Baryumsalze dienen, jedoch ist seine Verarbeitung, wie bereits auf Seite 131 näher ausgeführt wurde, eine ziemlich umständliche. Das künstliche Baryumsulfat wird durch Fällen eines löslichen Baryumsalzes mit Schwefelsäure oder in Wasser löslichen schwefelsauren Salzen gewonnen und führt im Handel und der Technik den Namen Blanc fixe oder Permanentweiß. Die verschiedenen Darstellungsweisen werden im zweiten Abschnitte des Buches eingehend besprochen. Als Nebenprodukt entsteht das künstliche Baryumsulfat in großen Mengen bei der Fabrikation von Wasserstoffsuperoxyd durch Umsetzung von Baryumsuperoxyd mit Schwefelsäure. Es bildet ein weißes, erdiges,

sehr schweres, geschmack- und geruchloses Pulver, das in Wasser und Säuren unlöslich und nur etwas in konzentrierter Schwefelsäure löslich ist. Wegen dieser Unlöslichkeit werden auch die kleinsten Mengen der Baryumsalze durch verdünnte Schwefelsäure angezeigt, indem sich sofort schwefelsaures Baryum bildet, das sich als weißer schwerer Niederschlag abscheidet. Man benützt daher lösliche Baryumsalze in der analytischen Chemie zur Auffindung der Schwefelsäure und ihrer Salze und umgekehrt diese zum Nachweise jener.

Chlorbaryum, Baryumchlorid, $BaCl_2 + 2\,H_2O$. Mol.-Gew. 244.

Diese in der Fabrikation der Farblacke ungemein wichtige Verbindung kristallisiert aus ihren wässerigen Lösungen in wasserhellen luftbeständigen rhombischen Tafeln, die in Wasser leicht, in konzentrierter Salz- oder Salpetersäure dagegen fast unlöslich sind. In wasserfreiem Zustande stellt Chlorbaryum eine weiße, in starker Rotglühhitze schmelzende und in Wasser ebenfalls leicht lösliche Masse dar. Die wässerigen Lösungen besitzen einen bitterscharfen, Ekel und Brechen erregenden Geschmack und äußerst giftige Wirkungen auf den tierischen Organismus. Das kristallisierte Chlorbaryum wird durch Auflösen von Baryumcarbonat oder Schwefelbaryum in Salzsäure erhalten. Es besitzt die Eigenschaft, die sauren Teerfarbstoffe aus ihren wässerigen Lösungen in Form prachtvoll gefärbter, meist vollkommen wasserechter Niederschläge zu fällen, worauf seine oben erwähnte verbreitete Anwendung in der Fabrikation der Farblacke beruht.

Schwefelbaryum, Baryumsulfid, BaS. Mol.-Gew. 169.
(Einfach-Schwefelbaryum.)

Es ist eine grauweiße bis graugelbliche, kristallinische oder körnige Masse, die mit Wasser in Baryumhydroxyd und Baryumhydrosulfid, $Ba(SH)_2$, zerfällt:

$$2\,BaS + 2\,H_2O = \underset{\text{Baryumhydroxyd}}{Ba(OH)_2} + Ba(SH)_2$$

Die höheren Schwefelungsstufen des Baryums (Baryumpolysulfide) werden durch Kochen von Einfach-Schwefelbaryum (BaS) mit Schwefel erhalten.

Erkennung der Baryumverbindungen.

In den wässerigen oder mit Mineralsäuren erzeugten (oder angesäuerten) Lösungen ruft verdünnte Schwefelsäure augenblicklich einen starken, rasch zu Boden sinkenden weißen Niederschlag hervor. Bei Anwesenheit minimaler Mengen von Baryumsalzen entsteht der Niederschlag erst allmählich in Form einer Trübung. Ferner werden die Barytsalze durch Gipslösungen (Calciumsulfat) gefällt, auch Kieselfluorwasserstoffsäure bewirkt einen Niederschlag, der

jedoch in sehr verdünnten Lösungen ebenfalls erst nach einiger Zeit entsteht. Chlorbaryum und Baryumnitrat erteilen der nichtleuchtenden Gasflamme eine gelblichgrüne Färbung.

e) Bleiverbindungen.

Neutrales Bleicarbonat, neutr. kohlensaures Blei, $PbCO_3$. Mol.-Gew. 266.

Die Verbindung kommt in der Natur kristallisiert als Weißbleierz (Cerussit) vor, das meist weiße, durchscheinende, wohlausgebildete Kristalle des rhombischen Systems bildet. Künstlich durch Fällen von löslichen Bleisalzen mit Alkalikarbonaten erhalten, stellt das neutrale Bleicarbonat ein weißes, schweres, in Wasser unlösliches Pulver dar, das durch verdünnte Mineralsäuren unter Entweichen von Kohlensäure leicht zersetzt wird. Am reinsten erhält man neutrales kohlensaures Blei durch Fällen einer Lösung von neutralem essigsaurem Blei (Bleizucker) oder salpetersaurem Blei mit Ammoniumcarbonat, doch entstehen auch mit Natrium- oder Kaliumcarbonat in den neutralen Bleilösungen im wesentlichen neutrale Bleicarbonatniederschläge, deren Zusammensetzung aber je nach der Temperatur und der Konzentration der Lösungen eine wechselnde ist und noch nicht mit Sicherheit festgestellt werden konnte.

Bleisulfat, schwefelsaures Blei, $PbSO_4$. Mol.-Gew. 302.

Es findet sich im Mineralreiche als Bleivitriol oder Anglesit in Kristallen des rhombischen Systems. Künstlich erhält man es in Form eines schweren, weißen Niederschlags, der im trockenen Zustande ein zartes, weiches Pulver bildet, durch Fällen eines löslichen Bleisalzes mit Schwefelsäure oder löslichen schwefelsauren Salzen. Bleisulfat ist in Wasser und verdünnten Säuren vollkommen unlöslich, von konzentrierter Schwefelsäure wird es dagegen, ebenso wie Baryumsulfat, in ansehnlichen Mengen aufgenommen, beim Verdünnen der Lösung mit Wasser jedoch zum größten Teile wieder ausgefällt. Auch durch anhaltendes Kochen mit starker Salpetersäure wird das Bleisulfat gelöst. In der Hitze wird es nicht zersetzt, es schmilzt jedoch und erstarrt beim Erkalten kristallinisch. Beim Behandeln mit Kohle in der Glühhitze wird es vollständig zu metallischem Blei reduziert, wobei schweflige Säure (Schwefeldioxyd) entweicht. Auch durch Zink in Chlornatriumlösung wird es zu metallischem Blei reduziert.

In der Farbenfabrikation findet teigförmiges Bleisulfat seine größte Anwendung als Verdünnungsmittel der Bleichromate und als Substrat für lithographische Farblacke aus Teerfarbstoffen. Es wird hierzu als Abfallprodukt bei der Herstellung des Aluminiumacetates aus Bleiacetat und Tonerdesulfat in Pastenform von wechselndem

Trockengehalte bezogen. Vor seiner Verwendung muß es wenigstens bis zur neutralen Reaktion der Waschwässer mit Wasser ausgesüßt werden.

Bleinitrat, salpetersaures Blei, $Pb(NO_3)_2$. Mol.-Gew. 330.

Dieses Salz bildet große milchweiße bis durchsichtige oktaedrische Kristalle, die man durch Auflösen von metallischem Blei oder Bleioxyd (Massicot oder Bleiglätte) in verdünnter Salpetersäure und Eindampfen der Lösungen bis zur Kristallisation erhält. Es ist in kaltem Wasser ziemlich, in heißem sehr leicht löslich und findet zur Farbenfabrikation in einzelnen Fällen bei der Herstellung der Bleichromate und der Farblacke (siehe Zinnoberimitation und Geraniumlacke) Verwendung.

Neutrales Bleiacetat, Bleizucker, $Pb(C_2H_3O_2)_2 + 3\ H_2O$. Mol.-Gew. 378.

Der Bleizucker kristallisiert in großen wasserhellen monoklinen Tafeln und Prismen (Säulen), die an der Luft leicht verwittern. Das Salz ist in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich, und die Lösung hat anfangs einen süßen, später widrig metallischen Geschmack. Beim Lösen in gewöhnlichem (mehr oder weniger hartem) Fabrikationswasser erhält man meist eine weißlich trübe Lösung, die erst auf einen geringen Zusatz von Essigsäure vollkommen wasserklar wird. Diese Trübung wird durch den Kalkgehalt des Wassers hervorgerufen, der in der Lösung sehr fein verteiltes weißes Bleihydrat abscheidet, das durch die zugesetzte freie Essigsäure in Bleiacetat übergeführt wird, wobei sich die Lösung wieder klärt. Der Bleizucker wird fabrikmäßig durch Auflösen von metallischem Blei oder Bleiglätte in Essigsäure (bis zur Kristallisationsfähigkeit) gewonnen. Die reinen Sorten werden durch Umkristallisieren erzielt. Aus den wässerigen Lösungen des Bleizuckers wird durch Kohlensäure etwas Blei gefällt, und zwar um so mehr, je verdünnter die Lösungen sind. Bleizucker ist sehr giftig. Seine hauptsächlichste Anwendung findet er in der Farbenfabrikation zur Herstellung der Bleichromate (Chromgelb, Chromorange, Chromrot), der verschiedenen Bleicarbonate, des Bleisulfates usw. Auch in der Farblackfabrikation dient er vielfach als Fällungsmittel organischer Farbstoffe.

Beim Erhitzen zerfällt das Bleiacetat in Bleicarbonat und Aceton.

Basisches Bleiacetat.

Bleizucker löst noch reichliche Mengen von Bleioxyd unter Bildung basischer Salze auf, die eine verschiedenartige Zusammensetzung haben können. Man unterscheidet gewöhnlich einfach, doppelt und dreifach basisches Bleiacetat. Das letztere, $2\ Pb(C_2H_3O_2)_2 + 2\ PbO$, führt den Namen Bleiessig. Die verschieden zusammen-

gesetzten basischen Bleiacetate finden in der Farbenfabrikation im allgemeinen zu denselben Zwecken Anwendung, wie der Bleizucker. (Näheres siehe bei Bleiweiß und Chromgelb.)

Chlorblei, Bleichlorid, $PbCl_2$. Mol.-Gew. 277.

Als Mineral findet sich das neutrale Bleichlorid unter dem Namen Cotunnit am Krater des Vesuvs. Künstlich erhält man es am leichtesten durch Behandlung von Bleioxyd mit Chlorwasserstoffsäure (Salzsäure) oder durch Fällung eines löslichen Bleisalzes mit Chlornatriumlösung, wobei es sich als dicker, kristallinischer, weißer Niederschlag von bedeutender spezifischer Schwere absetzt. Es bildet in diesem Zustande weiße, glänzende, sechsseitige Nadeln oder auch Blättchen, die sich in kaltem Wasser nur schwer, in heißem dagegen leichter und vollkommen lösen. In der Glühhitze schmelzen die Kristalle und bilden nach dem Erkalten eine hornartige, schneidbare Masse, die in der Technik den Namen Hornblei führt.

Das neutrale Chlorblei verbindet sich mit Bleioxyd zu basischen Bleichloriden, deren Darstellung und Anwendung bei den Chromgelben eingehender behandelt sind.

Bleioxyd, PbO. Mol.-Gew. 222,4.

Es existieren zwei Modifikationen von Bleioxyd, von denen das eine blaß zitronengelb, das andere gelblichrot gefärbt ist. Ersteres schmilzt in der Rotglühhitze und geht in die zweite Modifikation über. Beim Erkalten erstarrt die Schmelze zu kristallinischen Massen, die sich in der Weißglühhitze verflüchtigen. In Wasser ist das Bleioxyd etwas löslich. In Salpetersäure und Essigsäure löst es sich leicht auf. Das gelblich gefärbte Bleioxyd ist im Handel und in der Technik unter der Bezeichnung Massicot bekannt, dessen Darstellung gelegentlich der Bleimennigegewinnung ausführlich besprochen ist. Die rötlichgelbe Modifikation entsteht beim Abtreiben des silber- oder goldhaltigen Bleies als Nebenprodukt und führt daher wohl auch den Namen Silberglätte. Häufiger ist die Bezeichnung Bleiglätte.

Bleisuboxyd, Pb_2O. Mol.-Gew. 428,8

ist ein samtschwarzes Pulver, das beim Erhitzen an der Luft zu Bleioxyd verglimmt und beim Behandeln mit Säuren bei etwa 400° C. unter Luftabschluß in Blei und Bleioxyd zerfällt. Das allgemein bekannte „Anlaufen" des metallischen Bleies an der Luft scheint durch die Bildung von Bleisuboxyd bedingt zu sein.

Bleisuperoxyd, PbO_2. Mol.-Gew. 238,4.

Bleisuperoxyd kommt im Mineralreiche als Schwerbleierz in rhombischen Kristallen oder auch in derben Stücken von eisenschwarzer Farbe vor. Auf künstlichem Wege gewonnen, bildet es ein

schweres, dunkelbraunes, amorphes Pulver, das sich beim Erwärmen sehr leicht unter Sauerstoffabgabe zu Bleioxyd zersetzt. Es ist somit ein kräftiges Oxydationsmittel. Mit konzentrierter Schwefelsäure entwickelt es Sauerstoffgas, mit Salzsäure Chlor, wobei die betreffenden Bleisalze zurückbleiben. Bleisuperoxyd wird durch den Einfluß des Lichtes in Mennige (Pb_3O_4 oder Pb_4O_5) und Sauerstoff zersetzt. Man erhält es am einfachsten durch Behandeln von Bleimennige mit Salpetersäure. Auch durch Fällen von Bleizuckerlösung mit Natriumcarbonat und Behandeln der breiigen Masse mit Chlorgas wird Bleisuperoxyd in sehr reinem Zustande erhalten. Das Chlor wirkt hierbei durch Wasserzersetzung höher oxydierend auf das Bleioxyd.

Erkennung der Bleiverbindungen.

Die Bleisalze sind, sofern nicht etwa gefärbte Säuren (z. B. Chromsäure) ihren Charakter verändern, ohne Ausnahme farblos, und nur wenige sind in Wasser löslich. Die Lösungen schmecken widrig süßlich und röten Lackmus (saure Reaktion). Kali- und Natronlauge fällen daraus weißes Bleihydroxyd, das im Überschusse der genannten Fällungsmittel löslich ist. Schwefelwasserstoff erzeugt in den sauren Bleisalzlösungen einen schweren Niederschlag von schwarzem Schwefelblei. Beim Versetzen der Bleisalzlösungen mit Schwefelsäure oder löslichen schwefelsauren Salzen bildet sich ein schwerer weißer Niederschlag von Bleisulfat, der nicht nur in Wasser, sondern auch in verdünnter Säure unlöslich ist. Salzsäure bewirkt in konzentrierten Lösungen ebenfalls einen weißen, in heißem Wasser vollkommen löslichen Niederschlag von Chlorblei. Aus den Auflösungen der Bleisalze wird durch hineingestelltes Kadmium- oder Zinnmetall das metallische Blei als sogenannter „Bleibaum" gefällt. Die mit kohlensaurem Natrium (Soda) gemischten Bleiverbindungen geben, auf Holzkohle in der Reduktionsflamme erhitzt, einen gelben Beschlag von Bleioxyd, gleichzeitig scheidet sich in Form von Kügelchen metallisches Blei durch Reduktion ab, das sich mittels des Pistills oder Hammers leicht ausplatten läßt. Alle Bleiverbindungen sind giftig und veranlassen, in kleineren Dosen (Staub usw.) dem menschlichen Organismus einverleibt, eine eigentümliche Krankheit, die Bleikolik (s. diese).

Die qualitative und quantitative Prüfung der Bleisalze beschränkt sich in der Farbenfabrikation vorwiegend auf die Untersuchung des Bleizuckers, des Bleisulfats, Bleinitrats und ferner der Mennige und der Bleiglätte.

Bleizucker. Fällt man, behufs qualitativer Untersuchung, das Blei aus der Auflösung mittels Schwefelwasserstoffs, so darf das Filtrat nach dem Eindampfen zur Trockne keinen Rückstand hinterlassen. Das reine, weiße Bleiacetat des Handels enthält gewöhnlich kaum $^1/_2$—2 % Verunreinigungen — absichtliche Verfälschungen sind selten. Es kommen zuweilen aber auch geringere Bleizuckersorten

(holzessigsaures Blei) in den Handel, deren gelbe oder braune Farbe durch die zur Darstellung benützte Essigsäure (Holzessig) bedingt ist. Auch diese sind keinen absichtlichen Verfälschungen unterworfen, denn die wohlfeilen Salze, wie Kochsalz, Glaubersalz, Bittersalz usw., sind damit ganz unverträglich und würden sich bei der Lösung sofort verraten. Bei der Analyse des Bleizuckers ist zu berücksichtigen, daß er durch die atmosphärische Kohlensäure stark zersetzt wird. Es entsteht hierbei freie Essigsäure, die verdunstet, und der Rest löst sich nicht mehr klar in heißem destilliertem Wasser, sondern setzt Bleicarbonat ab.

Der Wassergehalt des Bleizuckers wird durch Trocknen bei 120° C. bestimmt. Der normale Wassergehalt beträgt 14,25 % (nach der Formel $Pb(C_2H_3O_2)_2\ 3\ H_2O = 188{,}995$). Von dem wasserfreien Salze löst man 10 g in destilliertem Wasser heiß auf und filtriert durch ein gewogenes Filter in eine 250 ccm-Flasche. Im Filter bleibt Bleicarbonat zurück, das nach dem Trocknen direkt dem Gewichte nach bestimmt wird. 50 ccm der Lösung = 2 g Salz werden mit Wasser verdünnt, stark erhitzt und Oxalsäure im Überschusse zugesetzt. Es entsteht ein weißer Niederschlag von Bleioxalat, der beim anfangenden Kochen stark zusammengeht und nach genügendem Auswaschen mit Schwefelsäure zersetzt wird. Das Bleisulfat wird von der Oxalsäurelösung getrennt und diese mit empirischer Kaliumpermanganatlösung ausgemessen. Es entspricht dann $Fe \times 1{,}989 =$ Bleioxyd; $\times\ 3{,}382 =$ Bleizucker. Zur Bestimmung der Essigsäure werden 50 ccm der Lösung mit gemessenem überschüssigem Normalnatriumcarbonat gekocht, das entstehende Bleicarbonat abfiltriert und der Überschuß des Natriumcarbonates mit Normalsalzsäure zurückfiltriert. Der Rest gibt wasserfreie Essigsäure, welche in reinem Salze 26,921 % beträgt.

Bleisulfat. Eine hinreichend genaue Bestimmung des Bleisulfatgehaltes geschieht durch Auswaschen einer größeren Teigprobe (25 oder 50 g), anfangs mit verdünnter Schwefelsäure, darauf mit warmem Wasser, Trocknen und Wägen des Rückstandes. Eine qualitative Prüfung auf Blanc fixe, Calciumsulfat (Gips) und Ton, welche dem Sulfat als Verfälschung beigemischt sein können, ist stets vorzunehmen. Blanc fixe und Ton werden gefunden, wenn man die ausgewaschene Bleisulfatpaste mit Soda kocht, bis die Überführung in Bleicarbonat vollständig erfolgt ist, filtriert, auswäscht und den im Filter verbleibenden Rückstand in Salpetersäure löst. Bei Gegenwart von Blanc fixe und Ton (Kaolin usw.) bleiben diese ungelöst zurück. Calciumsulfat wird durch Behandeln der Paste mit Salzsäure (worin sich der Gips löst) und durch Versetzen des Filtrats mit Chlorbaryum nachgewiesen.

Bleinitrat findet im Vergleiche zum Bleizucker in der Farbenfabrikation eine weit geringere Anwendung und ist infolge seiner Schwerlöslichkeit selten Verunreinigungen oder gar Verfälschungen

ausgesetzt. Daher reichen gewöhnlich eine vollständige klare Löslichkeit in Wasser und bei feuchter Ware, eine Wasser- und nötigenfalls eine Bleibestimmung zur Wertbestimmung dieses Salzes aus.

Mennige. Da eine absichtliche Beimischung von Bleioxyd (Bleiglätte) leicht an dem trüben Aussehen der Mennige erkannt werden kann und man in der Farbenfabrikation nur feurige Ware verwendet, so ist eine Bestimmung des Bleisuperoxydgehaltes meist gegenstandslos und man begnügt sich gewöhnlich mit einer Untersuchung der Mennige auf Schwerspat, Ziegelmehl oder Teerfarbstoff. Die ersten beiden werden gefunden, indem man die Mennige mit Salpetersäure und Zucker kocht. Die Mennige geht bald vollständig in Lösung, während die genannten Beimischungen nebst etwa vorhandenen, von der Fabrikation herrührenden metallischen Bleiresten zurückbleiben. Durch Wägen der Mennige und der abfiltrierten, ausgewaschenen Rückstände lassen sich diese Verfälschungen quantitativ bestimmen.

Färbt sich beim Schütteln einer Mennigeprobe mit Alkohol dieser gelblich, rötlich, oder zeigt der Alkoholauszug eine grünliche, mehr oder weniger starke Fluoreszenz, so deutet dies auf die Gegenwart von Teerfarbstoffen, doch ist eine derartige Verfälschung höchst selten.

Bleioxyd (Silber- oder Bleiglätte, Massicot). Seine leichte Löslichkeit in Salpeter- oder Essigsäure gestattet den sofortigen Nachweis von Schwerspat oder Ziegelmehl, Ocker usw. Absichtliche Beimischungen sind auch hier in den seltensten Fällen anzutreffen.

f) Borverbindungen.

Borsäure, H_3BO_3. Mol.-Gew. 62.

Die Borsäure kommt in der Natur teils in freiem Zustande, teils an Basen gebunden vor. Im freien Zustande findet sie sich in den Gasen und Dämpfen einiger Vulkane und mehrerer heißer Quellen, vorzugsweise in Italien, Kalifornien, im Staate Nevada und mehrerer anderer. In Italien sind die wichtigsten Fundorte die sogenannten Maremmen Toskanas. Die heißen Dämpfe treten dort aus Spalten der Erde, namentlich am Monte Cerboli, Monte rotondo zu Castel nuovo, Sasso, Serrazano, Lago u. a. in meist reichlichen Mengen aus. Sie besitzen eine sehr hohe Temperatur und enthalten neben Wasserdampf und Borsäure auch noch Kohlensäure, Ammoniak und Schwefelwasserstoff und führen den Namen Fumaroli oder Suffioni. Zur Gewinnung der Borsäure werden terrassenförmig übereinanderliegende, ausgemauerte, mit Wasser angefüllte Behälter aufgeführt, in welche man eine möglichst große Anzahl natürlicher oder künstlich gebohrter und gefaßter Fumarolen münden läßt. Wenn das Wasser im obersten Behälter hinreichend lange verweilt hat, wird es zwecks weiterer Sättigung mit Borsäure in den zunächst folgenden, tiefer liegenden abgelassen, während der entleerte von neuem mit

Wasser angefüllt wird usf. Schließlich gelangt das mit Borsäure möglichst gesättigte Wasser in gemauerte Zisternen, wo sich nach längerem Stehen die gröbsten Unreinigkeiten absetzen. Die klare Flüssigkeit wird danach in die Abdampfpfannen, deren Erhitzung gleichfalls durch die heißen Dämpfe der Fumarolen geschieht, geleitet und hier bis zur Kristallisation eingedampft. Die reine Säure wird durch Umkristallisieren des Rohprodukts gewonnen.

Die kristallisierte Borsäure stellt weiße, schuppen- oder tafelartige Kristalle dar, die sich fettig anfühlen und einen schwachen perlenähnlichen Glanz zeigen. Sie löst sich ziemlich schwer in kaltem, leichter in heißem Wasser, und die Lösungen besitzen eigentümlich bitterlichen Geschmack. Die heißen Lösungen scheiden beim Erkalten leicht die Kristalle in reichlichen Mengen wieder aus. Beim Erhitzen bläht sich die Borsäure stark auf, verliert, anhaltend auf 80° C. erhitzt, 1 Mol. Wasser: $H_3BO_3 - H_2O = HBO_2$. Bei 160° C. schmilzt sie zu einer farblosen Flüssigkeit, verliert bei noch stärkerem Erhitzen abermals Wasser und verwandelt sich in Borsäureanhydrid: $2\ HBO_2 - H_2O = B_2O_3$. Das letztere ist ein farbloses, durchsichtiges und sehr hartes Glas, das sich nach längerer Zeit an der Luft unter Wasseraufnahme in Borsäurehydrat zurückverwandelt.

Die Borsäure findet in der Farbenfabrikation zur Darstellung des Guignetsgrüns (s. d.) Verwendung.

Borsaures Natron, Natriumborat, Borax, $Na_2B_4O_7 + 10\ H_2O$. Mol.-Gew. 382.

Das technisch wichtigste Salz der Borsäure, das in vereinzelten Fällen auch in der Farbenfabrikation Verwendung findet und deshalb hier kurz erwähnt sein möge, ist der Borax. Er bildet farblose, durchsichtige, an der Luft oberflächlich verwitternde monokline Kristalle, die beim Erhitzen ihr Kristallwasser verlieren und sich dabei schwammartig unter bedeutender Volumzunahme aufblähen. Der Borax schmeckt schwach laugenhaft und löst sich in Wasser zu einer alkalisch reagierenden Flüssigkeit auf. Die Boraxkristalle schmelzen bei hohen Temperaturen zu einem klaren Glase, das sich an der Luft, wahrscheinlich durch Wasseraufnahme, bald trübt.

In großen Mengen wird der Borax in Europa aus der den Suffionen entstammenden Borsäure und Natriumcarbonat hergestellt. Er ist auch in dem Wasser einiger Seen Chinas, Tibets und anderer asiatischer Länder enthalten, aus dem er als Verdunstungsrückstand im rohen Zustande gewonnen unter dem Namen Tinkal in den Handel kommt.

Zur Erkennung der Borverbindungen ist die charakteristische grüne Färbung, welche sie der nichtleuchtenden Flamme erteilen, von besonderer Wichtigkeit.

Die quantitative Bestimmung der Borsäure ist sehr schwierig, weil sie keine in Wasser völlig unlöslichen Salze bildet; man muß

sie daher meist nach Differenz- oder Restmethoden bestimmen, nachdem alle anderen vorhandenen Bestandteile der betreffenden Verbindung bestimmt worden sind.

g) Cadmiumverbindungen.

Von diesen kommt für die Farbenfabrikation nur das Cadmiumsulfat, $CdSO_4 + 4\ H_2O$, Mol.-Gew. 280, in Betracht. Seine Darstellung ist bei Cadmiumgelb näher beschrieben. Es bildet große und harte, farblose, durchsichtige Kristalle, die sich im Wasser leicht lösen.

Die Cadmiumverbindungen geben mit Schwefelwasserstoff einen gelben, in Schwefelammonium unlöslichen Niederschlag (s. Cadmiumgelb), mit Soda auf der Kohle vor dem Lötrohr erhitzt, einen regenbogenfarbigen Beschlag. Die wässerigen Lösungen der Cadmiumsalze röten Lackmuspapier. Kaustische Alkalien bringen in den Lösungen einen weißen Niederschlag hervor, der im Überschusse des Fällungsmittels unlöslich ist. Quantitativ wird Cadmium als Sulfid oder als Oxyd (durch Glühen des Carbonats erhalten) bestimmt.

h) Calciumverbindungen.

Chlorcalcium, Calciumchlorid, $CaCl_2 + 6\ H_2O$. Mol.-Gew. 219.

Im wasserfreien Zustande (kalziniertes Chlorcalcium) bildet es eine weiße, poröse, bimssteinähnliche, leichte Masse von bitterlich scharfem Geschmack, die in der Glühhitze schmilzt und bei fortgesetztem Schmelzen unter Luftzutritt etwas Chlor verliert, so daß dann die Lösung alkalisch reagiert. Das Chlorcalcium zieht sehr begierig Feuchtigkeit aus der Atmosphäre an und zerfließt leicht, weshalb es in stets gut verschlossenen Gefäßen aufbewahrt werden muß. Die Auflösung des Chlorcalciums in Wasser geht unter beträchtlicher Wärmeerhöhung vor sich. Nach dem vorsichtigen Eindampfen der Lösungen kristallisiert ein Salz mit 6 Mol. Wasser aus, das ungemein leicht zerfließlich ist. Diese Kristalle, welche dem hexagonalen Systeme angehören, lösen sich unter starker Kälteerzeugung in Wasser und verlieren beim Erhitzen ihr Kristallwasser vollständig (kalziniertes Chlorcalcium).

Man erhält das Chlorcalcium am einfachsten durch Auflösen von Calciumcarbonat (Kreide, Marmorabfälle usw.) in technischer Salzsäure, wobei eine starke Kohlensäureentwicklung stattfindet.

$$\underset{\text{Calciumcarbonat}}{CaCO_3} + \underset{\text{Salzsäure}}{2\ HCl} = CaCl_2 + H_2O + CO_2$$

Um eisenfreies Chlorcalcium zu erhalten, versetzt man die gewonnene, vollkommen gesättigte Lösung mit dünner Kalkmilch (oder dünnem Brei von Chlorkalk) unter längerem Umrühren, wobei sich

nach einigem Stehen alles in der Auflösung vorhandene Eisen als Eisenoxydhydrat und Eisenoxyd in Form eines graugelben Schlammes abscheidet. Die abgestandene Flüssigkeit wird durch Gewebe oder Stroh filtriert.

Chlorcalcium entsteht bei vielen Fabrikationszweigen, z. B. Ammoniaksoda, als Nebenprodukt. In der Farbenfabrikation dient es zur Darstellung des künstlichen kohlensauren Kalkes una als Fällungsmittel für manche Teerfarbstoffe.

Calciumcarbonat, kohlensaurer Kalk, $CaCO_3$. Mol.-Gew. 100.

Der natürlich vorkommende kohlensaure Kalk ist unter den weißen Erdfarben (s. Kreide) eingehender beschrieben.

Künstlich wird der kohlensaure Kalk durch Fällen einer Calciumlösung mit Natriumcarbonat (Soda) als ein weißer Niederschlag gewonnen, der getrocknet ein zartes weißes Pulver darstellt und zuweilen als Substrat für Farblacke dient. Beim Versetzen der Calciumlösung mit Soda bildet sich zuerst eine schleimige Masse, die sich allmählich zu einem weißen Niederschlage verdichtet, der sich rasch zu Boden setzt. Umrühren befördert die Bildung des Niederschlages wesentlich. Die Umsetzung des Chlorcalciums mit Soda geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$CaCl_2 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + 2\ NaCl$$

Der Niederschlag wird so lange mit reinem Wasser ausgewässert, bis alles Chlornatrium entfernt ist. In den meisten Fällen ist dieses jedoch nicht einmal hinderlich.

Calciumsulfat, Gips, $CaSO_4 + 2\ H_2O$. Mol.-Gew. 172.

Der in der Natur vorkommende Gips, im gemahlenen Zustande unter dem Namen Leichtspat in der Technik bekannt, ist bezüglich seiner Eigenschaften, Bearbeitung und Verwendung bei den Erdfarben eingehend beschrieben.

Künstlich entsteht das Calciumsulfat als Nebenprodukt in vielen chemischen Fabrikationszweigen, als feines, leichtes, weißes Pulver, das als Substrat für leichte Chromgelbe dienen kann.

Erkennung der Calciumsalze.

Die wässerigen Lösungen der Calciumsalze werden durch oxalsaure, kohlensaure und phosphorsaure Alkalien gefällt; Schwefelsäure und schwefelsaure Salze bringen nur in den konzentrierten Lösungen einen Niederschlag von weißem Calciumsulfat hervor. Die in Wasser unlöslichen oder schwer löslichen Kalksalze lösen sich meist in Salzsäure oder Salpetersäure. Oxalsaurer Kalk ist in Essig- und Oxalsäure unlöslich. Die nichtleuchtende Flamme erhält durch Kalksalze eine rotgelbe Färbung.

i) Chromverbindungen.

Chromsalze.

Doppeltchromsaures Kali, Kaliumbichromat,
$K_2Cr_2O_7$. Mol.-Gew. 295.

In Anbetracht der ungemein wichtigen und vielseitigen Rolle, welche dieses Salz bei der Gewinnung der Bleichromate spielt, halten wir es für angezeigt, an dieser Stelle eine eingehendere Beschreibung der Darstellung, Eigenschaften usw. des Kaliumchromates zu geben, denn von der genauen Kenntnis der Funktionen, welche diese Chromverbindung bei den nachfolgenden Umsetzungsprozessen mit den löslichen und unlöslichen Bleisalzen zu übernehmen vermag, hängt zum weitaus größten Teile auch das richtige Verständnis der gesamten Chromgelbfabrikation ab.

Das Kaliumbichromat (saures chromsaures Kalium) wird indirekt aus dem Chromeisenstein, dem an Chrom reichsten, in der Natur vorkommenden Mineral gewonnen. Der Chromeisenstein besitzt die chemische Formel $FeCr_2O_4 = FeO.Cr_2O_3$ und besteht also im wesentlichen aus Eisenoxydul und Chromoxyd. Die chemischen Verfahren, welche die Gewinnung des wertvollen Chromoxydes aus dem Chromeisenstein bezwecken, beruhen ausnahmslos auf der Oxydation des Chromoxydes zu Chromsäure und des Eisenoxyduls zu Eisenoxyd. Als Oxydationsmittel diente früher das salpetersaure Kali (Kalisalpeter). Beim Glühen des feingepochten Chromeisensteins mit Kalisalpeter wird das vorhandene Chromoxyd durch den Sauerstoff des Salpeters zu Chromsäure oxydiert, die sich dann mit der entstandenen Base zunächst zu einfachem chromsaurem Kalium verbindet, aus welchem schließlich das saure chromsaure Kali durch Ansäuern mit Schwefel- oder Salpetersäure gewonnen wird. Da bei der Anwendung von Kalisalpeter allein ein Teil seines Sauerstoffs nicht in Aktion treten kann, was mit einer überflüssigen Verteuerung des Oxydationsverfahrens gleichbedeutend ist, so ersetzt man in der Technik diesen Teil durch eine äquivalente Menge eines anderen Kalisalzes (Pottasche, kohlensaures Kali, K_2CO_3), das ebenfalls imstande ist, mit der Chromsäure lösliche Chromsalze zu bilden. Aus der gemahlenen Schmelze zieht kochendes Wasser das gebildete Kaliummonochromat, unzersetzt gebliebene Pottasche und lösliche Kaliumaluminate und -silikate aus. Diese Chromatlösung wird, nachdem die Tonerde und Kieselsäure durch einen Zusatz von Holzessig ausgefällt sind, soweit eingedampft, bis sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine Salzhaut zu bilden anfängt, ein Zeichen, daß die Kristallisation des Kaliummonochromates beginnt. Im Zustande der Ruhe kristallisiert das letztere dann in zitrongelben rhombischen Säulen aus. Das so erhaltene einfache chromsaure Kalium ist sehr leicht in Wasser löslich und zeigt große Neigung, allmählich in doppeltchromsaures Kalium überzugehen.

Die Umwandlung des einfachen chromsauren Kalis in Kaliumbichromat gründet sich darauf, daß einige Säuren imstande sind, dem ersteren die Hälfte seines Kaligehaltes zu entziehen, damit Salze bildend, deren leichte Löslichkeit durch einfachen Kristallisationsprozeß die Trennung von dem schwerer löslichen Kaliumbichromat ermöglicht. Ihres billigen Preises halber verwendet man in der Technik zu diesem Zwecke vorzugsweise Schwefelsäure oder aus gewissen, später zu erörternden Gründen oft auch Salpetersäure.

Wenn man die abgewogene Monochromatmenge mit etwa einem Viertel ihres Gewichtes konzentrierter Schwefelsäure behandelt, so geht die Bildung der beiden obengenannten sauren Salze sofort vor sich. Man löst beispielsweise 80 kg Kaliummonochromat in 160 kg Wasser, setzt 20 kg konzentrierte Schwefelsäure langsam zu und erhitzt allmählich zum Sieden. Wenn dann die Lösung der Ruhe überlassen wird, kristallisiert das rote Kaliumbichromat aus, während das saure schwefelsaure Kalium in Lösung bleibt. Würde man weniger Schwefelsäure anwenden, etwa ein Achtel vom Gewichte des Monochromates, so entstände, neben Kaliumbichromat, einfaches schwefelsaures Kalium, dessen Trennung von ersterem deshalb schwierig wäre, weil beide Salze bezüglich ihrer Löslichkeit bei allen Temperaturgraden nur einen geringen Unterschied aufweisen.

Bei der Zersetzung des Kaliummonochromates mit Salpetersäure ist der chemische Vorgang ganz gleich rtig dem eben beschriebenen. Neben Kaliumbichromat bildet sich Kalisalpeter, der wieder zurückgewonnen und von neuem zur Herstellung des Monochromates aus Chromeisenstein verwendet werden kann. Aus diesem Grunde stellt sich dieses Verfahren gegenüber dem mit Schwefelsäure vorteilhafter, da bei dem letzteren der größte Teil des Kaliumsulfates verloren geht, oder doch nur unter Kostenaufwendung wiedergewonnen werden kann.

Gegenwärtig arbeitet man, behufs Gewinnung des Kaliummonochromates, nach einem Verfahren, bei dem die Anwendung des teuren Kalisalpeters ganz umgangen wird. Der feingepochte Chromeisenstein wird danach mit Kalk und Pottasche innig vermischt und das Gemenge auf dem Herde eines Flammofens unter beständigem Umrühren geröstet. Das grüngelbliche Röstprodukt, das im wesentlichen aus chromsaurem Kali, chromsaurem Kalk und Eisenoxyd besteht, wird mit Wasser ausgelaugt, wobei die beiden erstgenannten Salze in Lösung gehen, während das unlösliche Eisenoxyd am Boden der Auslauggefäße zurückbleibt. Nachdem die Chromatlösung vom Eisenoxyd getrennt ist, wird sie mit einer Pottaschelösung versetzt, wodurch, unter Ausscheidung von kohlensaurem Kalk, das Calciummonochromat zerlegt und ebenfalls in einfach chromsaures Kalium übergeführt wird. Die von dem kohlensauren Kalk getrennte, nunmehr einheitliche Kaliummonochromatlösung wird nun, zwecks Überführung in Kaliumbichromat, in derselben Weise,

wie oben beschrieben, mit Schwefel- oder Salpetersäure weiter behandelt.

Das so erhaltene Kaliumbichromat bildet rote trikline Kristalle, die sich in heißem Wasser leicht, in kaltem ziemlich schwer lösen (10 : 100 bei 15° C.). Bei schwachem Erhitzen schmelzen die Kristalle leicht ohne Veränderung, bei stärkerem Glühen zerfallen sie jedoch in neutrales chromsaures Kalium, Chromoxyd und Sauerstoff. Die Lösung des Kaliumbichromates reagiert sauer, schmeckt bitterlich metallisch und wird durch organische Substanzen leicht reduziert. Während die kalte, mit Schwefelsäure versetzte Lösung sich längere Zeit unverändert hält, scheidet Schwefelsäure aus der heiß gesättigten Lösung Chromsäureanhydrid ab, beim Erhitzen gibt eine solche Lösung leicht Sauerstoff ab und zerfällt in ein Gemenge von schwefelsaurem Chromoxyd und Kaliumsulfat, aus welchem sich nach längerem Stehen Kristalle von Chromalaun, $K_2Cr_2(SO_4)_4 + 12\ H_2O$, abscheiden.

Da das Kaliumbichromat das einzige chromsaure Kalisalz des Handels bildet (Kaliummonochromat ist nur selten im Handel anzutreffen), so dient es ausschließlich zur Darstellung der meisten anderen chromsauren Salze.

In neuerer Zeit stellt man in der Technik auch das chromsaure Natrium her. Obgleich der Preis dieses Salzes dadurch ein billigerer wird, daß man bei der Gewinnung des Natriumchromates an Stelle der Pottasche kalzinierte Soda — im übrigen ist der Röstprozeß gleichartig demjenigen zur Darstellung des Kaliumbichromates — verwenden kann, so ist sein Gebrauch in der Chromgelbfabrikation doch ein beschränkter geblieben, wahrscheinlich deshalb, weil einmal das Natriumbichromat leicht zerfließlich ist, was seine Aufbewahrung und Dosierung erschwert, anderseits wohl auch aus dem Grunde, weil der Preisunterschied gegenüber dem Kaliumbichromat durch einen höheren Verbrauch des Natronsalzes zur Erzielung des gleichen Wirkungswertes meistens wieder ausgeglichen wird.

Über die Einrichtung und den Betrieb von Anlagen zur Herstellung von Alkalichromaten hat der Reichskanzler besondere Vorschriften unterm 2. Februar 1897 erlassen.

Chromalaun, schwefelsaures Chromoxydkali, $CrK(SO_4)_2 + 12\ H_2O$ oder analog dem Kalialaun, $K_2Cr_2(SO_4)_4 + 24\ H_2O$.
Mol.-Gew. 999.

Erwärmt man Kaliumbichromat mit Schwefelsäure und Alkohol, so wird durch die Reduktion der Chromsäure zu Chromoxyd die anfänglich rote Flüssigkeit nach und nach grün, geht nach einigem Stehen in Violett über und scheidet beim Erkalten große dunkelviolett bis schwarzrot gefärbte Oktaeder, den sogenannten Chromalaun, ab. Die Verbindung bildet sich auch als Nebenprodukt bei

der Fabrikation einiger Teerfarben, wie Anilinviolett, Anthracenrot, Anilingrün usw. bei der Anthrachinonfabrikation.

Abgesehen von seiner Farbe verhält sich der Chromalaun in allem übrigen übereinstimmend mit dem gewöhnlichen Alaun (Kalialaun). In Wasser ist er mit violetter Farbe löslich, und die Lösung wird nach dem Erhitzen grün. Sie enthält dann die beiden Salze getrennt nebeneinander. Nach längerem Stehen tritt die violette Färbung wieder ein. Der Chromalaun wird beim Fällen mancher Teerfarbstoffe in der Lackfarbenfabrikation, allerdings in kaum nennenswerten Quantitäten, verwendet.

Für die Erkennung der Chromsalze ist die Bildung einer schön grün gefärbten Boraxperle vor der Lötrohrflamme besonders charakteristisch.

Quantitative Untersuchung der Chromate.

Kalium- und Natriumchromat.

Das Kaliumbichromat des Handels ist in der Regel von großer Reinheit (98—99 %), es enthält fast immer eine geringe Menge Kaliumsulfat (½—1 %) und einen unbeträchtlichen, in Wasser nicht löslichen Rückstand (¼—½ %). Bei der Handelsware wird ein Gehalt von 67,5—68 % Chromsäure (CrO_3) garantiert.

Das im Großbetriebe gewonnene Natriumbichromat zeigt nicht die Reinheit des Kaliumsalzes. Der Gehalt an Natriumsulfat ist beträchtlicher, der in Wasser unlösliche, kohlige Rückstand zuweilen bedeutender, auch die anhaftende Feuchtigkeit oft nicht unbeträchtlich. Das Salz wird entweder in feinkristallisierter Form mit 2 Mol. Kristallwasser oder in wasserfreiem Zustande in Form unregelmäßiger Brocken mit einem garantierten Chromsäuregehalt von 73—74 % dargestellt. Da für die Verwendung dieser Salze allein der Gehalt an Chromsäure von Wichtigkeit ist, so wird sich, falls nicht das Aussehen der Ware bei den Bichromaten hinreichende Garantie für die Güte bietet, die quantitative Untersuchung auf die Feststellung der Chromsäure beschränken.

Titration mit übermangansaurem Kali (Chamäleon).

Zu der mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung des Salzes setzt man eine überschüssige bekannte Menge Eisenammonsulfat. Das vorhandene Ferrosulfat wird durch die Chromsäure zu Ferrisulfat oxydiert, während diese selbst zu Chromosulfat reduziert wird.

$$6\,FeSO_4 + 2\,CrO_3 + 6\,H_2SO_4 = 3\,Fe_2(SO_4)_3 + Cr_2(SO_4)_3 + 6\,H_2O.$$

Man verdünnt die Lösung stark mit ausgekochtem Wasser und bestimmt mit Chamäleon diejenige Menge Ferrosulfat, welche durch die Chromsäure nicht oxydiert worden ist (s. Analyse von Bleichromat).

Vollständige Analyse.

Man löst eine abgewogene Menge des Chromates in Wasser, reduziert die Chromsäure durch Erhitzen mit Salzsäure und Alkohol zu Chromchlorid, fällt daraus Chromhydroxyd kochend heiß durch Ammoniumhydroxyd (unter Zusatz von etwas Ammoniumsulfid), filtriert und wäscht mit heißem Wasser, trocknet, glüht und wägt das Chromoxyd. Das Filtrat dampft man in einer Platinschale, zuletzt in einem gewogenen Platintiegel zur Trockne und erhitzt den Rückstand zur Verjagung der Ammonsalze bis zum schwachen Rotglühen. Das hinterbliebene Chlorkalium wird als solches gewogen. Enthält das Chromat Schwefelsäure, so muß das Kalium als Sulfat gewogen werden. Man befeuchtet die trockene Masse im Platintiegel nach Entfernung der Ammonsalze mit Schwefelsäure, erhitzt, bis Schwefelsäuredämpfe nicht mehr entweichen, und glüht. Die letzten Spuren der Schwefelsäure werden dadurch entfernt, daß man in den erkalteten Tiegel eine kleine Menge Ammoncarbonat bringt und wiederum zum Glühen erhitzt. Der Zusatz des Salzes ist so oft zu wiederholen, bis zwei Wägungen das gleiche Gewicht ergeben.

Zur Bestimmung der Schwefelsäure fällt man aus der wässerigen Lösung der Salze durch Baryumchlorid, Baryumsulfat und -chromat gemeinschaftlich und reduziert alsdann durch Erhitzen mit Salzsäure und Alkohol. Die Chromsäure geht hierbei als Chromchlorid in Lösung. Das zurückbleibende Baryumsulfat muß mehrmals mit Salzsäure ausgekocht und gut gewaschen werden[1].

k) Eisenverbindungen.

Die Beschreibung der Eisenoxyde, ihrer Eigenschaften, Darstellung usw. ist ausführlich bei den Erdfarben gegeben, so daß hier nur eine gedrängte Besprechung der Eisenoxydul- und -oxydsalze statthaben soll.

Eisenoxydulsulfat, Ferrosulfat, Eisenvitriol, $FeSO_4 + 7\ H_2O$.
Mol.-Gew. 278.

Dieses in der Farbenfabrikation hauptsächlich zur Berlinerblaudarstellung dienende Salz bildet im reinen Zustande blaß-bläulichgrüne Kristalle, die gewöhnlich dem monoklinen Systeme angehören. Die Kristalle verwittern leicht an der Luft und überziehen sich dabei mit einem gelben Pulver von basischem Ferrisulfat, zu welchem sie zuletzt gänzlich zerfallen. Beim Erhitzen verliert der Eisenvitriol leicht 6 Mol. Kristallwasser, das 7. Molekül aber erst bei 300° C. Hierbei entsteht das wasserfreie Salz in Form eines weißen Pulvers. Zum Glühen erhitzt, zerfällt der Eisenvitriol in Schwefelsäureanhydrid und Schwefelsäurehydrat, ferner in schweflige Säure und Eisenoxyd. Er kristallisiert auch aus stark sauren Lösungen, ist

[1] J. Post, Chemisch-technische Analyse 1888/89, I.

dann wie der Kupfervitriol triklinisch und enthält 5 Mol. Kristallwasser. Aus Lösungen bei einer Temperatur von 80° C. kristallisierend, enthält er nur 4 Mol. Kristallwasser.

Der Eisenvitriol löst sich sehr leicht in heißem Wasser, die Lösungen sind aber selten klar. Beim längeren Stehen der Lösungen an der Luft findet eine teilweise Oxydation zu schwefelsaurem Eisenoxyd statt, welches zum Teil die Flüssigkeit gelblich färbt, zum Teil aber auch als basisches Ferrisulfat in Form eines ockergelben Niederschlages ausfällt. Die Bildung der genannten Eisenoxydsalze wird jedoch verhindert, wenn man den Eisenvitriollösungen metallisches Eisen zufügt, oder sie mit Schwefelsäure ansäuert.

Der Eisenvitriol wird bei der Massendarstellung vieler technisch wichtiger Salze als Nebenprodukt erhalten, so unter anderen auch bei der Alaunfabrikation (s. d.). Die unreinen Schwefelkiese werden beim jahrelangen Liegen in der freien Luft allmählich durch den Regen ausgelaugt, die Laugen, die den Eisenvitriol enthalten, in Behältern, in welchen sich Eisenabfälle befinden, gesammelt, von hier aus in die Abdampfgefäße gepumpt, eingedampft und schließlich in Kristallisationskästen abgelassen, in welchen die Kristallbildung meistens sehr rasch erfolgt. — Auch bei der Gewinnung des Kupfers durch den Zementationsprozeß mittels metallischen Eisens wird häufig Eisenvitriol als Nebenprodukt erhalten. Mitunter wird der Eisenvitriol auch durch Auflösen von Eisenabfällen in Kammerschwefelsäure oder solcher Schwefelsäure dargestellt, welche zur Herstellung des Nitrobenzols oder zum Reinigen von Erdöl gedient hat.

Eisenchlorür, Ferrochlorid, $FeCl_2 + 4\ H_2O$. Mol.-Gew. 199.

Es bildet blaßgrüne Kristalle, die sich in Wasser leicht lösen. Die Lösung besitzt eine blaßgrünliche Färbung. Man erhält das Salz durch Auflösen von metallischem Eisen in Salzsäure, und Eindampfen der Lösung unter Luftabschluß.

Neutrales schwefelsaures Eisenoxyd, Ferrisulfat,
$Fe_2(SO_4)_3 + 9\ H_2O$. Mol.-Gew. 562.

Ferrisulfat stellt ein gelblichweißes, amorphes Pulver dar, das sich in Wasser leicht und mit rotgelber, in konzentrierten Lösungen braunrot erscheinender Farbe löst. Es zieht begierig Feuchtigkeit aus der Luft an und zerfließt. Werden die verdünnten Lösungen von Ferrisulfat erwärmt, so trüben sie sich leicht durch die Abscheidung von basischem Ferrisulfat, das in Form eines ockerfarbigen Niederschlages sich allmählich zu Boden setzt. Bei sehr starkem Erhitzen des pulverförmigen neutralen Ferrisulfates entweicht Schwefelsäureanhydrid und Eisenoxyd bleibt im Rückstand.

Die Darstellung des neutralen schwefelsauren Eisenoxydes ist bei der Herstellung des Pariserblaus ausführlicher beschrieben, so daß auf das dort Gesagte verwiesen werden kann.

Eisenoxydchlorid, Eisenchlorid, Fe_2Cl_6. Mol.-Gew. 325.

Durch Erhitzen von metallischem Eisen in Chlor dargestellt, bildet es braune, metallglänzende Blättchen, welche leicht schmelzen und sublimierbar sind. Sie sind an der Luft zerfließlich und lösen sich sehr leicht in Wasser mit rotgelber Farbe. Für technische Zwecke wird Eisenchlorid durch Auflösen von Eisenoxyd in Salzsäure erhalten (s. Berlinerblau). Aus einer derartigen Lösung von sirupdicker Konsistenz kristallisieren warzenförmige, bräunlichgelbe Massen von der Formel $Fe_2Cl_6 + 12 H_2O$. Die gelbe Auflösung dieser Verbindung zersetzt sich beim Kochen unter Ausscheidung von Eisenoxydhydrat.

Gelbes Blutlaugensalz, Ferrocyankalium, Kaliumeisencyanür, blausaures Kali (auch Blausalz genannt), $K_4FeCy_6 + 3 H_2O$. Mol.-Gew. 422.

Dieses Salz kristallisiert in luftbeständigen großen, blaßzitronengelben, weichen Prismen, die sich in 4 Teilen kaltem und in 2 Teilen siedendem Wasser lösen. Bei 100° C. geben die Kristalle unter Verlust der Farbe ihr Kristallwasser vollständig ab; beim Glühen unter Luftabschluß geht Ferrocyankalium in Cyankalium unter Abscheidung von Stickstoff und Kohleneisen über, während beim Kochen mit verdünnten Säuren eine Entwicklung von Blausäure stattfindet. Mit konzentrierter Schwefelsäure erwärmt, liefert Ferrocyankalium fast reines Kohlenoxyd (CO). Ferrocyankalium ist nicht giftig.

Das gelbe Blutlaugensalz wird im großen durch Glühen von Pottasche mit stickstoffreichen Substanzen, wie tierische Abfälle, Horn, Blut (daher der Name), Wollstaub, Lederabfälle, Flechsen usw. dargestellt. Die genannten Substanzen werden vor dem Zusammenschmelzen mit Pottasche erst verkohlt. Das Eisen wird in Form von Eisenfeilspänen in die Verbindung eingeführt. Das Zusammenschmelzen der Rohstoffe geschieht entweder in einem geschlossenen gußeisernen Kessel, oder noch häufiger in flachen gußeisernen Schalen, welche die Sohle eines Flammofens bilden. Die schwarze Schmelze wird mit kochendem Wasser ausgezogen und die erhaltene Rohlauge (Blutlauge) bis zur Kristallisation eingedampft. Durch Umkristallisieren gewinnt man das Salz in seiner technischen Reinheit. Nach einem anderen Verfahren wird das in der Gasreinigungsmasse enthaltene Ferrocyan durch Behandeln mit Ätzkalk in Ferrocyancalcium überführt. Dieses mit Chlorkalium und Pottasche zersetzt, ergibt sodann Kaliumferrocyanid. Es findet in der Farbenfabrikation umfangreiche Anwendung zur Darstellung von Berlinerblau.

Rotes Blutlaugensalz, Ferricyankalium, Kaliumeisencyanid, $K_6Fe_2Cy_{12}$. Mol.-Gew. 658.

Das Salz kristallisiert in wasserfreien rhombischen Säulen, welche tiefrot gefärbt sind und sich in 4 Teilen Wasser lösen. Es

entsteht, wenn Chlor in gelbes Blutlaugensalz eingeleitet wird: $2\ K_4FeC_6 + Cl_2 = 2\ KCl + K_6Fe_2Cy_{12}$. Man löst in wenig Wasser und läßt das rote Blutlaugensalz herauskristallisieren. Ferricyankalium wird in der Farbenfabrikation nur noch selten angewendet.

Erkennung der Eisensalze.

Eisenoxydulsalze (Ferrosalze)

sind in wasserfreiem Zustande weiß, mit Kristallwasser (d. h. im kristallisierten Zustande) blaßgrün. Ihre konzentrierten Lösungen sind ebenso gefärbt und besitzen einen anfangs süßlichen, dann herben, stark zusammenziehenden Geschmack. Beim Glühen verlieren sie ihre Säuren, wenn diese flüchtig sind, und als Rückstand hinterlassen sie entweder Eisenoxyd oder Eisenoxyduloxyd. Schwefelwasserstoff erzeugt in sauren Lösungen keinen Niederschlag, Schwefelammonium fällt schwarzes Schwefeleisen, das sich in verdünnter Salz- oder Schwefelsäure leicht unter Schwefelwasserstoffentwicklung löst. Kaliumeisencyanür erzeugt einen weißen, sich bald bläuenden Niederschlag, während Kaliumeisencyanid sofort eine tiefblaue massige Fällung in den Eisenoxydulsalzlösungen hervorruft.

Eisenoxydsalze (Ferrisalze).

Die im Wasser löslichen Eisenoxydsalze erteilen den Lösungen eine charakteristische rotgelbe Färbung, röten Lackmus und besitzen einen herben, zusammenziehenden Geschmack. Ferrocyankalium erzeugt in den Lösungen einen dunkelblauen Niederschlag (Berlinerblau). Mit Ferricyankalium entsteht dagegen keine Fällung, sondern nur eine dunklere Färbung. Ätzalkalien und Alkalicarbonate bewirken in den Ferrisalzlösungen einen Niederschlag von Ferrihydroxyd. Schwefelwasserstoff reduziert sie zu Ferroverbindungen, wobei freie Schwefelsäure entsteht. Die neutralen Eisenoxydsalze sind meist farblos, die zahlreich vertretenen basischen gelb oder rot gefärbt (s. Erdfarben).

Qualitative und quantitative Untersuchung der Eisensalze.

Eisenvitriol. Eisenoxydulsulfat. Wenn in der Farbenfabrikation überhaupt erforderlich, erstreckt sich die Prüfung nur auf den qualitativen Nachweis des Vorhandenseins von Kupfer und Zink. Kupfer erkennt man an der Blaufärbung des nach der Fällung des Eisens aus der mit Salpetersäure oxydierten Lösung mittels Ammoniak gewonnenen Filtrats. Zum Nachweis von Zink fällt man das Eisen nach der Acetatmethode, übersättigt das Filtrat mit Kaliumhydroxyd und leitet Schwefelwasserstoff ein: Ein weißer Niederschlag deutet auf Zink. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Kupfer muß dieses vorher mittels Schwefelwasserstoff entfernt werden.

Eisenoxydsulfat. Die Handelsware bildet eine braungefärbte Flüssigkeit von 45—50° Bé, deren Wert durch ihren Gehalt an reinem Ferrisulfat bedingt wird. Sie enthält stets salpetersaures Eisen und nicht selten freie Säure, die bei der Verwendung in der Farbenfabrikation nicht weiter störend wirken und daher kaum einer Untersuchung oder Feststellung unterliegen. Es genügt für die technische Wertbestimmung in der Regel die Kontrolle des spezifischen Gewichtes der gelieferten Ware, aus welchem nach der Tabelle von Wolff der Gehalt an $Fe_2(SO_4)_3$ leicht gefunden werden kann.

Eisenoxydchlorid. In der Farbenfabrikation würde ein Gehalt an Eisenchlorür ($FeCl_2$) störend sein, welches leicht an der Blaufärbung, welche Ferricyankalium (rotes Blutlaugensalz) in der Lösung hervorruft, erkannt wird. Freie Schwefelsäure kann mit Chlorbaryum nachgewiesen werden. Eine Prüfung auf Salpetersäure braucht nicht stattzufinden, doch sollte eine unvollkommene Löslichkeit in Wasser beanstandet werden. Der Gehalt der Lösungen an Fe_2Cl_6 läßt sich auf Grund des spezifischen Gewichts annähernd genau nach der von Franz entworfenen Tabelle (s. d.) bestimmen.

Ferrocyankalium. Sein Wert wird hauptsächlich durch einen Gehalt an Kaliumcarbonat, Kaliumsulfat oder -chlorid beeinträchtigt, deren qualitativer Nachweis nach den üblichen Methoden geschehen kann. Die quantitative Bestimmung seines Gehaltes geschieht am besten durch Titration der mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung mit Chamäleon. Die wohlausgebildete Form der Kristalle, sowie deren Trockenheitsgrad lassen gewöhnlich eine genügend sichere Beurteilung der Reinheit dieses Salzes zu.

l) Kaliumverbindungen.

Kaliumcarbonat, neutrales kohlensaures Kalium, Pottasche, $K_2CO_3 + 2\,H_2O$. Mol.-Gew. 174.

Im reinen Zustande stellt das Kaliumcarbonat eine weiße, an der Luft leicht zerfließliche und daher nur schwierig kristallisierende, laugenhaft schmeckende und stark alkalisch reagierende Masse dar, die in starker Glühhitze ohne Zersetzung schmilzt und sich im Wasser rasch und in jedem Verhältnis löst. Man erhält das Salz in Kristallen, welche 20% Wasser enthalten und deren Zusammensetzung die Formel $K_2CO_3 + 2\,H_2O$ entspricht, beim Erkalten von heiß bereiteten, sehr konzentrierten Lösungen.

Das technische Kaliumcarbonat führt die Bezeichnung Pottasche und stellt im Handel gewöhnlich ein durch andere Salze mehr oder weniger verunreinigtes, bläulich oder rötlich, zuweilen auch grünlichweißes Salz in Form von unregelmäßigen, sehr verschieden großen, sich feucht oder fettig anfühlenden Brocken dar.

Die vielseitige Verwendung der Pottasche in der Technik hatte zur Folge, daß ihre fabrikmäßige Herstellung Gegenstand vieler

chemischer Industriezweige teils nach direkten Darstellungsmethoden, teils als lohnende Nebenfabrikation geworden ist. Die älteste Darstellungsweise der Pottasche ist die aus Pflanzenaschen. Unter diesen ist besonders die Asche von Hölzern durch ihren Gehalt an Alkalisalzen ausgezeichnet, von denen wiederum das kohlensaure Kalium den Hauptbestandteil ausmacht. Wird die Asche mit Wasser ausgelaugt und die Lösung zur Trockne eingedampft, so bleibt als Rückstand eine Salzmasse, welche die sogenannte rohe Pottasche darstellt und durch nicht vollständig verbrannte organische Stoffe braungefärbt erscheint. Um diese völlig zu zerstören, wird die rohe Pottasche in Flammöfen so lange erhitzt, bis sie bläulichweiß geworden ist. In diesem Zustande, in welchem sie unter der Bezeichnung kalzinierte Pottasche in den Handel gebracht wird, enthält sie noch andere Salze, wie schwefel- und kieselsaures Kali, Chlorkali, Natronsalze usw. Um diese zu entfernen, wird die kalzinierte Pottasche in möglichst wenig Wasser gelöst, wobei die schwerer löslichen Salze zum Teil schon ungelöst zurückbleiben. Wird nun die klare abgeheberte Lösung schwach eingedampft und dann der Ruhe überlassen, so kristallisiert dabei der größte Teil der noch in Lösung gewesenen, schwerer löslichen Salze aus, und man erhält nach dem neuerlichen Eindampfen der von den Kristallen abgezogenen Flüssigkeit bis zur Trockne ein ziemlich reines Kaliumcarbonat, das allen Anforderungen der Technik entspricht. Ferner gewinnt man Pottasche aus der Melassenschlempe und dem Wollschweiß der Wollwäschereien.

Weit größere Mengen von Pottasche werden heute aus den Staßfurter Abraumsalzen, die man auf Kaliumsulfat verarbeitet, dargestellt, besonders wichtig ist in dieser Richtung die von H. Grüneberg (1861) vorgeschlagene Nachahmung des Leblancschen Sodabildungsverfahrens. Das Schmelzen des Kaliumsulfates mit Kalk und Kohle wird genau so, wie bei der Sodagewinnung, ausgeführt, jedoch müssen hier hohe Temperaturen vermieden werden. Ebenso sind die übrigen Verrichtungen, das Auslaugen, Schmelzen, Carbonisieren und Eindampfen der Laugen, das Ausscheiden von etwa unzerlegtem Kaliumsulfat beim Abdampfen, das Kalzinieren des Endproduktes die gleichen wie beim Sodaverfahren üblich (s. dieses).

Auch durch Versetzen einer Lösung von Chlorkalium mit Magnesiumcarbonat und Sättigen mit Kohlensäure wird Pottasche fabrikmäßig durch Zerlegen der entstandenen Doppelverbindung von Magnesium-Kaliumbicarbonat erhalten. Dies geschieht durch Erhitzen des Doppelsalzes für sich allein oder mit Wasser. Folgende Gleichungen erklären die dabei stattfindenden chemischen Vorgänge:

1. $2\,KCl + 3\,MgCO_3 + CO_2 + H_2O = 2\,MgKH(CO_3)_2 + MgCl_2$.
2. $2\,MgKH(CO_3)_2 = K_2CO_3 + 2\,MgCO_3 + H_2O + CO_2$.

Das Kaliumcarbonat wird mit Wasser ausgelaugt, Magnesium-

carbonat und Kohlensäure gehen in den Arbeitsgang zurück. Das Verfahren stammt von R. Engel[1] und wird in verbesserter Weise hauptsächlich von dem Neu-Staßfurter Salzbergwerke erfolgreich angewendet.

Gegen früher ist der Verbrauch der Pottasche in den deutschen Farbenfabriken ein höchst unbedeutender, da sie in fast allen Fällen durch die weit billigere Ammoniaksoda ersetzt werden kann.

Chlorsaures Kalium, Kaliumchlorat, $KClO_3$. Mol.Gew. 122,5.

Das technische Salz bildet mehr oder weniger reinweiße, perlmutterglänzende Kristallblättchen des monoklinen Systems, die sich in kaltem Wasser wenig, in heißem Wasser ziemlich leicht lösen. Die Lösungen besitzen einen kühlenden, salpeterähnlichen Geschmack. Chlorsaures Kalium schmilzt bei gelinder Hitze ohne Zersetzung, bei höheren Temperaturgraden gibt es jedoch Sauerstoff ab und verwandelt sich in Chlorkalium. Es ist ein noch kräftigeres Oxydationsmittel als der Salpeter. Gemenge von Kohle, Schwefel, Schwefelantimon oder anderen brennbaren Körpern mit Kaliumchlorat explodieren nicht nur beim Erhitzen mit großer Gewalt, sondern meist schon bei bloßem Stoß oder Schlag.

Das chlorsaure Kalium wurde früher durch Einleiten von Chlorgas in eine konzentrierte Auflösung von Kaliumcarbonat oder Kaliumhydroxyd erhalten, gegenwärtig stellt man es fabrikmäßig dar, indem man das Chlor bei höherer Temperatur auf Kalkmilch einwirken läßt. Es entsteht hierbei Chlorcalcium und Calciumchlorat, welch letzteres durch Chlorkalium in Kaliumchlorat und Chlorcalcium zerlegt wird:

1. $2\,Ca(OH)_2 + 4\,Cl = \underset{\text{Unterchlorigsaurer Kalk}}{Ca(OCl)_2} + CaCl_2 + 2\,H_2O.$

2. $3\,Ca(OCl)_2 = Ca(ClO_3)_2 + 2\,CaCl_2.$

3. $Ca(ClO_3)_2 + 2\,KCl = 2\,KClO_3 + CaCl_2.$

Bei der Einwirkung des Chlors auf Kalkmilch bildet sich zunächst Chlorcalcium und unterchlorigsaurer Kalk, $Ca(OCl)_2$, der beim Erhitzen in Calciumchlorat und Chlorcalcium zerfällt. Durch die gleichzeitige Anwesenheit von Chlorkalium findet die eingangs erwähnte Zerlegung in Kaliumchlorat und Chlorcalcium statt. In einer einzigen Gleichung läßt sich der Vorgang wie folgt ausdrücken:

$$3\,Ca(OH)_2 + 6\,Cl + KCl = KClO_3 + 3\,CaCl_2 + 3\,H_2O$$

Das chlorsaure Kalium findet als kräftigstes Oxydationsmittel gegenwärtig in der Farbenfabrikation zur Herstellung des Berlinerblaus sehr verbreitete Anwendung. Auch durch Elektrolyse einer

[1] Dr. F. Fischer, Handbuch der chem. Technologie.

heißen, konzentrierten Chlorkaliumlösung wird das Kaliumchlorat hergestellt.

Einfach-Schwefelkalium, Kaliummonosulfid, K_2S.
Mol.-Gew. 110.

Im geschmolzenen Zustande ist das Einfach-Schwefelkalium dunkelrot gefärbt und von kristallinischer Struktur. An der Luft zerfließlich, ist es in Wasser sehr leicht löslich, wobei eine merkliche Wärmeentwicklung stattfindet. Erhitzt, verbrennt es zu Kaliumsulfat. Aus seinen Lösungen bildet sich das Einfach-Schwefelkalium nach dem Eindampfen als eine farblose kristallinische Masse. Es reagiert alkalisch und ist die stärkste Sulfobase. Mit Säuren entwickelt es Schwefelwasserstoff ohne Abscheidung von Schwefel.

Man erhält das Kaliummonosulfid beim Glühen von Kaliumsulfat mit Kohle, durch Reduktion, während die Kohle durch Aufnahme von Sauerstoff Kohlenoxyd bildet:

$$K_2SO_4 + 4\,C = K_2S + 4\,CO.$$

Leitet man in eine Auflösung von Kaliumhydroxyd Schwefelwasserstoffgas bis zur Sättigung ein, so entsteht Kaliumhydrosulfid: KSH.

Fünffach-Schwefelkalium, Kaliumpentasulfid, K_2S_5.
Mol.-Gew. 238,5. (Schwefelleber.)

Das Kaliumpentasulfid wird in seinem reinsten Zustande durch Zusammenschmelzen von Kaliummonosulfid, K_2S, mit der entsprechenden Menge Schwefel erhalten und bildet eine dunkelbraune, lederfarbene, nach Schwefelwasserstoff riechende, an der Luft leicht zerfließliche und in Wasser mit gelber Farbe lösliche Masse.

Technisch gewinnt man das Fünffach-Schwefelkalium, wenn man Pottasche (Kaliumcarbonat) in berechneter Menge mit Schwefel zusammenmischt und das erhaltene Gemenge in geräumigen Tiegeln schmilzt. Anfangs schäumt die Masse infolge des Entweichens von Kohlensäure stark auf, kommt aber dann in ruhigen Fluß und wird nach Eintritt dieses Zustandes auf eiserne Platten gegossen, wo sie bald erstarrt. Das so gewonnene Fünffach-Schwefelkalium enthält allerdings noch größere Mengen von schwefelsaurem und unterschwefligsaurem Kalium.

Kennzeichen der Kaliumsalze.

Die Kaliumsalze erteilen der nichtleuchtenden Flamme eine violette Färbung, die aber bei gleichzeitiger Anwesenheit von Natrium durch dessen gelbe Flamme verdeckt wird. Beobachtet man jedoch in solchen Fällen die Flamme durch ein mit Indigolösung gefülltes Glasprisma oder durch ein Kobaltglas, so tritt die charakteristische violette Färbung der Kaliflamme deutlich hervor, weil die gelbe

Farbe der Natronflamme durch das blaue Licht vollständig absorbiert wird.

Platinchlorid erzeugt in den Kaliumsalzlösungen einen gelben Niederschlag von kristallinischem Kaliumplatinchlorid, das in Wasser wenig, in Alkohol gar nicht löslich ist. Bei nicht allzu verdünnten Lösungen entstehen mit Überchlorsäure und Weinsäure in den Kaliumsalzauflösungen kristallinische, in Wasser schwer lösliche, farblose Niederschläge der entsprechenden Kaliumverbindungen.

m) Natriumverbindungen (Natronsalze).

Natriumhydrat,

Natriumhydroxyd, Ätznatron, Natronlauge, kaustisches Natron, kaustische Soda, NaOH. Mol.-Gew. 40.

Im allgemeinen zeigen die Eigenschaften des Ätznatrons eine große Übereinstimmung mit denjenigen des Ätzkalis, nur daß jenes weniger leicht an der Luft zerfließlich ist als dieses und sich darum auch etwas schwerer in Wasser löst. Aus sehr konzentrierten Lösungen scheiden sich bei niederer Temperatur rhombische Prismen von kristallisiertem Natriumhydroxyd von der Formel 2 NaOH + 7 H_2O aus, welche bei + 6° C. schmelzen. An der Luft geht Ätznatron durch die Aufnahme von Kohlensäure allmählich in Natriumcarbonat über.

Seit dem Jahre 1851 wird das Ätznatron entweder in Form konzentrierter Lauge oder als geschmolzenes Natronhydrat, in neuester Zeit vorwiegend im festen Zustande in Trommeln aus Schwarzblech in den Handel gebracht. Sehr häufig stellt man das Ätznatron durch Behandeln konzentrierter Rohsodalaugen mit Ätzkalk dar. Die gewonnenen Laugen werden in gußeisernen Kesseln bis auf 1,9 spezifisches Gewicht eingedampft, bei welchem Konzentrationsgrade sie beim Erkalten zu der festen Handelsform erstarren. In neuerer Zeit stellt man Ätznatron bei der Sodafabrikation (s. d.) auf die Weise her, daß man die Menge Steinkohle, welche man dem Gemenge von Sulfat und Kalkstein zusetzt, etwas vergrößert und die gewonnene Rohsoda sofort mit Wasser von 50° C. auslaugt. Wenn sich die Laugen geklärt haben, konzentriert man sie rasch auf 1,5 spezifisches Gewicht, wobei sich Natriumcarbonat, Natriumsulfat und Kochsalz ausscheiden und die Flüssigkeit eine ziegelrote Färbung annimmt (Rotlauge), von einer eigentümlichen Verbindung von Schwefelnatrium mit Schwefeleisen herrührend. Die Lauge wird nachher in großen gußeisernen Kesseln oder Pfannen auf eine sehr hohe Temperatur gebracht und nach und nach auf je 100 kg zu erzielendes Ätznatron mit 3–4 kg Natronsalpeter versetzt. In dem Verhältnis, wie das Wasser verdampft, wirkt der Salpeter auf das Schwefelnatrium und das stets vorhandene Cyannatrium ein, wobei eine reichliche Am-

moniak- und Stickstoffentwicklung stattfindet. Bei 300—360° C. hört man mit dem Salpeterzusatz auf. Aller Schwefel ist nun als Sulfit, ein geringerer Teil schon als Sulfat vorhanden. Schon beim Ausschöpfen der Salze wird ein Teil des Sulfites neben dem Sulfat entfernt, die Hauptmenge muß jedoch beim Schmelzen durch Einblasen eines Luftstromes oxydiert werden. Auch ein elektrolytisches Verfahren hat für die Sodagewinnung eine gewisse Bedeutung erlangt.

Ätznatron dient in der Farbenfabrikation zur Herstellung von Bremerblau und grünen Kupferfarben, zur Gewinnung von Chromorange und Chromrot und in neuerer Zeit zur Erzeugung der Diazofarblacke.

Neutrales kohlensaures Natrium, Natriumcarbonat, Soda, $Na_2CO_3 + 10\ H_2O$ (in kristallisiertem Zustande). Mol.-Gew. 286. Ammoniaksoda, kalzinierte Soda, Pulversoda, Na_2CO_3. Mol.-Gew. 106.

Dieses in der Farbenfabrikation und der übrigen Technik so wichtige Salz kommt in zwei verschiedenen Formen, in kristallisiertem Zustande und als Pulver in den Handel. Letztere Form ist die weitaus häufigere.

Die kristallisierte Soda bildet große, farblose, monokline Kristalle, welche 62,9 % Kristallwasser enthalten. Die Kristalle verwittern an der Luft sehr rasch und zerfallen schließlich zu einem weißen Pulver. Schneller verläuft dieser Vorgang beim Erwärmen der Kristallsoda. Das Salz schmilzt anfänglich in seinem Kristallwasser und geht bald in das wasserfreie Salz, die sogenannte kalzinierte Soda über. Bis zur Rotglut erhitzt, schmilzt diese zu einer klaren Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer kristallinischen Masse erstarrt. In Wasser ist die Soda leicht löslich und die Lösungen reagieren und schmecken stark alkalisch. Aus den warmen Lösungen kristallisiert das Salz mit 7 Mol. Kristallwasser aus.

Die technische Herstellung der Soda, die auf einer Reihe ineinandergreifender, zumeist sehr umfangreicher chemischer Umsetzungen und Behandlungen, einschließlich der Verwertung der Sodarückstände, beruht, kann hier natürlich nur in ihren Grundzügen kurz beschrieben werden. Bis Ende der Sechzigerjahre des vorigen Jahrhunderts wurde der größte Teil der Soda nach einem Verfahren gewonnen, das um 1793 von Leblanc und Dizé entdeckt wurde und gewöhnlich nach ersterem benannt ist. Danach verwandelt man Kochsalz (Chlornatrium) durch Behandeln mit Schwefelsäure (Kammersäure 52° Bé) in Natriumsulfat, wobei als Nebenprodukt Chlorwasserstoffsäure (Salzsäure) entsteht. Das erhaltene Natriumsulfat wird in besonderen Flammöfen, den sogenannten Sodaöfen, durch ein Gemenge von Calciumcarbonat und Kohle zersetzt. Bei diesem Vorgange reduziert die Kohle das Natriumsulfat zu Schwefelnatrium, das sich seinerseits wieder mit dem Calciumcarbonat zu Schwefelcalcium und Natriumcarbonat umsetzt.

Die erste Phase des Sodaprozesses nach Leblanc, die Erzeugung des Natriumsulfates, kann durch folgende Gleichung veranschaulicht werden:

$$2\,NaCl + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2\,HCl.$$

Die technische Ausführung der Operation geschah früher in offenen Flammöfen, so daß die in großen Massen entwickelte Salzsäure mit den Verbrennungsgasen gemischt entwich; jetzt werden die Öfen mit Verdichtungsapparaten verbunden, um die gasförmige Salzsäure zu kondensieren. Diese Öfen wurden mit der Zeit immer mehr vervollkommnet, ebenso wie die Kondensationsapparate für die Salzsäure. Die Salzsäuredämpfe werden durch eine Anzahl Tongefäße, die unter sich durch Knierohre verbunden sind, in entgegengesetzter Richtung wie das diese Apparate durchfließende Wasser geleitet, so daß die fast gesättigte Lösung mit den konzentriertesten Gasen in Berührung kommt.

Die zweite Phase der Sodabereitung stellt die Umwandlung des Natriumsulfates (oder schlechtweg „Sulfat" genannt) in Rohsoda dar. Diese Umsetzung wird meist in zweistöckigen Flammöfen bei sehr hoher Temperatur (713—932° C.) vorgenommen. Das Sulfat wird mit Kalkstein und Kohle innig gemischt und das Gemenge auf dem Herde des Flammofens, nachdem es im oberen Stock des Ofens vorbereitet ist, geschmolzen, wobei unter fortwährendem Bearbeiten der Masse mit langen eisernen Krücken Blasen von Kohlenoxyd aus der Masse hervorbrechen und mit blauer Flamme verbrennen. Sobald die Flämmchen erscheinen, wird die Schmelze durch die Arbeitsöffnungen aus dem Ofen gekrückt und in flache Blechkästen gebracht, in welchen sie erkaltet. Neuerdings hat man umlaufende Zylinderöfen (Revolveröfen) mit Erfolg in die Praxis eingeführt.

In der beschriebenen zweiten Phase wird das Natriumsulfat durch Kohle zu Schwefelnatrium reduziert, während der Kohlenstoff durch die Aufnahme von Sauerstoff in Kohlenoxyd übergeht:

$$Na_2SO_4 + 4\,C = Na_2S + 4\,CO.$$

In der dritten Phase, die in der Ausführung mit der zweiten zusammenfällt, findet die Umsetzung des Schwefelnatriums durch den kohlensauren Kalk in Schwefelcalcium und Soda statt: $Na_2S + CaCO_3 = Na_2CO_3 + CaS$. In Wirklichkeit wickelt sich jedoch der Umsetzungsvorgang nicht so glatt ab, wie die Formel andeutet, insbesondere ist die Bildung einer Doppelverbindung von Calciumoxyd und Schwefelcalciumoxydsulfid, $3\,CaS.CaO$ an Stelle des einfachen CaS sicher anzunehmen, so daß wahrscheinlich ein Teil der Kohle auch auf einen gewissen Anteil des Calciumcarbonates einwirkt, etwa im Sinne der Gleichung: $CaCO_3 + C = CaO + 2\,CO$. Nach neueren Untersuchungen (von Unger) ist es außer Zweifel, daß bei der Reduktion des Sulfates durch Kohle nur Kohlensäure und kein Kohlenoxydgas entwickelt wird: $Na_2SO_4 + 2\,C = Na_2S + 2\,CO_2$; hierauf

geht die doppelte Zersetzung zwischen dem entstandenen Schwefelnatrium und dem Calciumcarbonat vor sich: $Na_2S + CaCO_3 = Na_2CO_3 + CaS$; dann findet teilweise Reduktion des überschüssig angewendeten Calciumcarbonates durch die Kohle statt: $2\ CaCO_3 + 2\ C = 2\ CaO + 4\ CO$. Die Bildung von Kohlenoxydgas erfolgt demnach erst nach Beendigung der Hauptreaktion, d. h. wenn das Natriumcarbonat fertig gebildet ist.

Die Überführung der Rohsoda in die reine Soda des Handels geschieht durch Auslaugen und Abdampfen der erhaltenen Laugen. In neuerer Zeit geschieht das Auslaugen in einer Reihe von Kästen aus Schwarzblech durch einfache Filtration. Die so gewonnene Rohlauge enthält im wesentlichen Natriumcarbonat und Ätznatron, außerdem aber auch Kochsalz und andere Natriumsalze in geringen Mengen. Die geklärten Laugen werden schließlich bis zu einem gewissen Grade eingedampft, worauf sich aus der übersättigten, siedenden Flüssigkeit das Natriumcarbonat als weißes kristallinisches Pulver ausscheidet. Die verschiedenen Sorten des Handels entstehen dadurch, daß man das während des Eindampfens der Laugen sich ausscheidende Salz nach der Zeitdauer des Verdampfens in getrennten Anteilen sammelt. Das Eindampfen geschieht in besonderen Flammöfen oder auch in halbrunden Pfannen.

Ammoniaksoda.

Die Herstellung dieses der neueren chemischen Technik entstammenden Produktes beruht im wesentlichen auf der Umsetzung einer Kochsalzlösung mit Ammoniumbicarbonat unter hohem Drucke in Natriumbicarbonat und Salmiak (Chlorammonium):

$$NaCl + NH_4HCO_3 = NaHCO_3 + NH_4Cl.$$

Das so erhaltene Natriumcarbonat wird durch Glühen in das neutrale kohlensaure Salz — die eigentliche Soda — übergeführt:

$$2\ NaHCO_3 = Na_2CO_3 + H_2O + CO_2.$$

Das als Ausgangsmaterial dienende Ammonbicarbonat stellte man anfangs durch Einleiten von Kohlensäure in technische Ammoniakflüssigkeit her: $NH_3 + CO_2 + H_2O = (NH_4)HCO_3$, später verließ man jedoch diesen Weg und erzeugte vorerst eine ammoniakalische Kochsalzlösung, in die man Kohlendioxyd unter Druck einleitete, wobei das Natriumbicarbonat als das schwerer lösliche Salz ausfällt:

$$NaCl + NH_3 + CO_2 + H_2O = NH_4Cl + NaHCO_3.$$

Diese Darstellungsweise des Natriumbicarbonates ist die in den heutigen Sodafabriken allgemein übliche. Die Trennung des Bicarbonates von der Mutterlauge wird meistens durch Filtration bewerkstelligt, wobei man vorteilhaft Filter aus Holz anwendet, die von den Laugen in keiner Weise angegriffen werden und eine Verunreinigung durch Rost ausschließen.

Zwecks Herstellung der Soda aus dem Bicarbonat kann dieses entweder durch Kochen zersetzt werden, oder, und das ist die Regel, es wird kalziniert. Zum Kalzinieren werden die verschiedensten Öfen angewendet; schwierig ist bei dieser Behandlung nur die Wiedergewinnung des Ammoniaks und der Kohlensäure, deren Verlust aus wirtschaftlichen Gründen vermieden werden muß. Die aus den Kalzinieröfen kommende Soda ist stückig und muß daher noch gemahlen werden, was meistens mittels Exzelsiormühlen geschieht.

Wichtig ist bei der Ammoniaksodafabrikation vor allem die Wiedergewinnung des Ammoniaks, in zweiter Linie auch die der Kohlensäure. Die vom Natriumbicarbonat getrennten Laugen und Waschwasser, in denen das Ammoniak als Chlorid und teilweise auch als Carbonat vorhanden ist, werden durch Kalk zersetzt und das abgeschiedene Ammoniak durch Destillation zurückgewonnen, um von neuem zur Sättigung von Kochsalzlösung verwendet zu werden. Die Wiedergewinnung der Kohlensäure erstreckt sich in den meisten Fällen nur auf jene Mengen, welche bei der Kalzination des Natriumbicarbonates zu Soda frei werden.

Wenn Kristallsoda aus der durch Kochen des Natriumbicarbonates mit Wasser erhaltenen Lösung hergestellt werden soll, ist es nötig, durch Zusatz von etwas Kalk die letzten Spuren Bicarbonat zu entfernen, denn es ist bei Anwesenheit selbst ganz geringer Mengen des letzteren unmöglich, gute Kristalle zu erzielen, es ergeben sich vielmehr stets kleine, spitze Nadeln. Wenn man große harte Kristalle haben will, wie solche aus Leblancsoda erhalten werden, muß man der Lösung stets Natriumsulfat zusetzen, auch dann, wenn kalzinierte Ammoniaksoda zur Kristallisation verarbeitet wird. Man nimmt gewöhnlich 2,5 % Natriumsulfat. Übrigens bringen heute die meisten Sodafabriken die Kristallsoda vielfach auch in Form der genannten Kristallnadeln in den Handel, welche Form einen Gehalt des Salzes an Natriumsulfat schon nach äußerlicher Beurteilung ausschließt. Als Ammoniaksoda werden gegenwärtig ca. 80 % der Gesamtproduktion gewonnen.

Das elektrolytische Verfahren der Sodagewinnung, welches ebenfalls von einer Chlornatriumlösung ausgeht, hat die anfänglich auftretenden Schwierigkeiten, wie es scheint, nunmehr überwunden und dürfte Aussicht auf allgemeinere Einführung in die Praxis haben.

Im allgemeinen dient die Soda denselben Zwecken wie die Pottasche, doch ist ihre Anwendung wegen des viel billigeren Preises eine weit ausgedehntere. In der Farbenfabrikation ist sie eines der am häufigsten gebrauchten technischen Salze.

Natriumbicarbonat, saures oder doppeltkohlensaures Natron, $NaHCO_3$. Mol.-Gew. 84.

Es bildet kleine, farblose, durchsichtige Kristalle, die sich in Wasser schwierig lösen. Die Lösung reagiert schwach alkalisch, obwohl das

Salz als ein saures angesehen werden muß. Durch Kochen verwandelt es sich in neutrales Natriumcarbonat. Dieselbe Umwandlung erleidet das Salz durch Erhitzen, wobei Kohlensäure und Wasser frei werden.

Bei dem Ammoniaksodaprozesse wird, wie wir bereits gesehen haben, Natriumbicarbonat vor der neutralen Verbindung erhalten, so daß selbstverständlich alle anderen Darstellungsweisen dieses Salzes nur noch theoretische Bedeutung besitzen. Das Salz findet in der Farbenfabrikation nur höchst selten Anwendung.

Natriumsulfat, neutrales schwefelsaures Natron, Glaubersalz, $Na_2SO_4 + 10\ H_2O$. Mol.-Gew. 322.

Natriumsulfat ist ein Bestandteil vieler Mineralwasser und Salzsolen und findet sich in geringen Mengen auch im Meerwasser, in tierischen Flüssigkeiten, namentlich im Blute. Mit Gips, Kochsalz und Bittersalz findet es sich, ganze Gebirgsmassen bildend, in Spanien, im Ebrotale bei Madrid.

Das Handelsprodukt bildet entweder große, durchsichtige Kristalle des monoklinen Systems, die 55,76 % Kristallwasser enthalten und an der Luft leicht verwittern, oder es wird im wasserfreien Zustande als sogenanntes kalziniertes Glaubersalz in Form eines feinen weißen Pulvers oder in unregelmäßigen Stücken verkauft. Beim Verwittern verlieren die Kristalle zum größten Teil ihr Kristallwasser, beim Erhitzen schmelzen sie darin und verlieren es bei gesteigerter Temperatur gänzlich, indem das wasserfreie (kalzinierte) Salz zurückbleibt. In Wasser ist das Glaubersalz leicht löslich. Das Maximum seiner Löslichkeit liegt bei + 33°, bei weiter steigender Temperatur nimmt die Löslichkeit wieder ab. Aus Lösungen, welche eine Temperatur unter 20° C. zeigen, kristallisiert das Glaubersalz mit 10 Mol. Wasser aus, bei höheren Temperaturen der Lösungen scheidet sich das Salz wasserfrei ab. Wird eine bei + 33° C. gesättigte Lösung von Natriumsulfat zum Sieden erhitzt, so fällt das wasserfreie Salz in Form eines feinen Pulvers aus. Glaubersalz wird im großen fabrikmäßig bei der Sodafabrikation (s. d.) durch Zersetzen von Kochsalz mit Schwefelsäure und bei vielen anderen chemisch-technischen Prozessen der Großindustrie als Zwischen- oder Nebenprodukt gewonnen. In der Farbenfabrikation entsteht es beim Fällen von Tonerdehydrat aus Tonerdesulfat oder Alaun mit Soda als Nebenprodukt und wird bei der Darstellung von Farblacken mit diesen oft direkt oder auch in den Waschwassern mit Chlorbaryum niedergeschlagen. Bei den Mineralfarben dient es als Ausgangsmaterial zur Darstellung des Permanentweißes.

Natriumnitrit, salpetrigsaures Natron, schlechtweg auch „Nitrit" genannt, $NaNO_2$. Mol.-Gew. 69.

Das Natriumnitrit des Handels bildet kleine, selten rein weiße oder vollkommen durchsichtige Kristalle, die sich in Wasser leicht

lösen und an der Luft ziemlich haltbar sind. Beim Erhitzen zersetzt es sich und entwickelt mit verdünnter Schwefel- oder Chlorwasserstoffsäure Stickstoffdioxyd und Salpetersäuredampf. Die wässerigen Lösungen des reinen Natriumnitrits reagieren neutral.

Das Salz ist gegenwärtig besonders in der Farblackfabrikation von größerer Bedeutung, und da es in manchen Farbenfabriken direkt gewonnen wird, so sei seine technische Herstellung hier ausführlicher behandelt.

Als Ausgangsmaterialien kommen bei der Nitritfabrikation vorwiegend Natronsalpeter und metallisches Blei, welche sich bei einer Temperatur über 400° C. zu Natriumnitrit und Bleioxyd umsetzen, in Betracht. Die stattfindende Umsetzung kann durch folgende Gleichung veranschaulicht werden:

$$NaNO_3 + Pb = NaNO_2 + PbO.$$

Was die Beschaffenheit der Rohmaterialien anbelangt, so ist die Anwendung eines möglichst reinen Natronsalpeters geboten, insbesondere sollte er nur geringe Mengen von Chlornatrium (Kochsalz) enthalten, da ein größerer Gehalt nachteilig wirkt. Auch das zur Verwendung kommende metallische Blei darf keine fremden Metalle als Beimischung, besonders nicht Antimon, führen, denn diese können leicht während des Schmelzens Explosionen veranlassen, die zum mindesten einen Verlust an Material zur Folge haben. Das Blei wird, wie dies schon bei der Bleiweißfabrikation (s. d.) eingehender beschrieben ist, zu dünnen Streifen ausgegossen, um ein rascheres Schmelzen des Metalls herbeizuführen. Man verwendet auf 100 Teile Natronsalpeter, bester Sorte, etwa 275—280 Teile metallisches Blei. Nach dem Fabrikationsgange wird zuerst der Salpeter zum Schmelzen gebracht und dann das Blei in die rotflüssige Masse portionenweise eingetragen, die nach gehörigem Durcharbeiten gewonnene Schmelze in Wasser gelöst, die Lösung filtriert, eingedampft und zum Kristallisieren aufgestellt.

Das Schmelzen des Salpeters geschieht in großen, gußeisernen, schalenförmigen, möglichst flachen Kesseln oder Pfannen, die in festes Mauerwerk so eingelassen werden, daß die Flamme ihre ganze Bodenfläche bestreichen kann. Beim Erhitzen verliert der Salpeter zunächst seine Feuchtigkeit, und bei steigender Temperatur findet eine Zersetzung der ihm stets beigemischten Jodverbindungen statt. Wenn die Temperatur über 300° C. steigt, wird der Salpeter rotflüssig und bei 400—420° C. kann man mit dem Eintragen der Bleistreifen beginnen. Man stellt den für diese Behandlung günstigen Hitzegrad dadurch fest, daß man versuchsweise einen Bleistreifen in die geschmolzene Masse eintaucht. Das Metall muß dann augenblicklich schmelzen und der Rest des Streifens wie glatt abgeschnitten aussehen.

Das Eintragen des Bleies muß partienweise (8—10 kg) vorgenommen und dabei die Vorsicht gebraucht werden, daß immer

erst eine neue Menge zugesetzt wird, wenn sich die vorhergehende vollkommen in Bleioxyd verwandelt hat, denn wenn sich durch zu rasch aufeinanderfolgendes Eintragen eine zu große Menge geschmolzenen Bleies in der Masse ansammeln würde, so könnte dies bei einiger Steigerung der Temperatur ein Durchbrennen des Kessels zur Folge haben. Damit sich die Reaktion nicht bis zu einem solchen Grade steigere, ist während und auch noch längere Zeit nach dem Eintragen des Metalles die flüssige Masse im Kessel durch lebhaftes Umrühren, am besten mittels Maschinenkraft, in fortgesetzter Bewegung zu erhalten. Hat man auf diese Weise nach beendigtem Bleizusatze eine völlig homogene Masse erzielt, so wird sie mit schmiedeeisernen langstieligen Löffeln oder Kellen in kaltes Wasser geschöpft, und zwar, zur Vermeidung des durch den plötzlichen Temperaturwechsel verursachten Aufspritzens der Flüssigkeit, möglichst langsam und in gleichmäßigen Mengen. Das Wasser befindet sich in einer schmiedeeisernen Pfanne, die neben dem Schmelzherde so aufgestellt ist, daß das Umgießen bequem und ohne viel Zeitverlust erfolgen kann. Wenn während des Eintragens der Inhalt der Pfanne beständig durchgerührt wird, so geht die Lösung der Schmelze bzw. des Nitrits rasch vor sich.

Die Lösung reagiert infolge ihres Gehaltes an freiem Ätznatron, das neben dem Nitrit in der Schmelze (etwa 1 % vom Gewichte des erhaltenen Nitrits) stets gebildet wird und einen Teil des Bleioxydes gelöst enthält, stark alkalisch und besteht im wesentlichen außer aus Nitrit und Ätznatron noch aus unzersetztem Salpeter, Chlornatrium und anderen etwa zufällig noch vorhandenen löslichen Verunreinigungen des angewendeten Salpeters. Der im Wasser unlösliche Rückstand ist der Hauptsache nach Bleioxyd mit wechselnden Mengen von Bleisuperoxyd. Um das durch Ätznatron in Lösung gehaltene Bleioxyd zu entfernen, wird die Nitritlauge gewöhnlich mit verdünnter Salpetersäure (7 bis 8° Bé) bis zur neutralen Reaktion versetzt, wobei das gelöste Bleioxyd als Bleioxydhydrat ausfällt, während das Ätznatron wieder in Salpeter umgewandelt wird. In manchen Fabriken wird an Stelle der Salpetersäure zur Neutralisation die billigere Schwefelsäure angewendet, dadurch entsteht eine gewisse Menge Glaubersalz in der Lauge, das dann beim späteren Eindampfen als wasserfreies Salz (s. Glaubersalz) ausscheidet. Die neutralisierte Lauge, die ein spezifisches Gewicht von 30—33° Bé und mehr zeigt, wird nach dem Absitzen des unlöslichen Rückstandes in Druckfässer abgelassen und von hier in schmiedeeiserne Eindampfpfannen gehoben, wo sie mittels Dampfschlangen auf 40—45° Bé abgedampft wird. Nach der ersten Kristallisation können die Mutterlaugen wiederholt eingedampft und zur neuerlichen Kristallisation aufgestellt werden, bis schließlich eine solche sich nicht mehr als lohnend erweist. Man verdampft dann die zuletzt verbleibende Mutterlauge vollständig zur Trockne und setzt die erhaltene

trockene Masse neuen Ansätzen schmelzenden Salpeters zu, allerdings nicht in zu großen Anteilen, weil solche immerhin für das zu erzeugende Nitrit nachteilig sein können.

Die aus den Kristallisationsgefäßen kommenden Nitritkristalle werden nach dem Waschen auf Zentrifugen gleichmäßig auf Horden verteilt und in künstlich geheizten Trockenräumen bei 40—50° C. getrocknet.

Der beim Behandeln der Nitritschmelze mit Wasser verbleibende unlösliche Rückstand enthält noch ansehnliche Mengen von teils eingeschlossener Nitritlösung, teils ungelöster Nitritschmelze und wird behufs gründlicher Auslaugung in eisernen Filtrierkästen, die mit einem doppelten, durchlöcherten und mit starkem Jutestoff bedeckten Boden versehen sind, wiederholt mit heißem Wasser übergossen und die als Filtrat erhaltenen, mehr oder weniger gehaltreichen Nitritlösungen entweder den zuerst zum Abdampfen gelangenden zugeführt oder für sich eingedampft und zur Kristallisation aufgestellt.

Das so vollkommen reingewaschene Bleioxyd kann nach dem Trocknen und Sichten entweder als solches verkauft oder auf Mennige, Bleizucker, Bleinitrat usw. verarbeitet werden. In manchen Fabriken wird es durch Rösten mit Kohle wieder zu metallischem Blei, das neuerdings beim Einschmelzen von Salpeter Verwendung finden kann, reduziert, doch dürfte eine derartige Verarbeitung das damit erzielte Nitrit wesentlich verteuern.

Man kann auch Nitrit durch Glühen von Natriumnitrat mit Schwefelbaryum herstellen; $4\ NaNO_3 + BaS = BaSO_4 + 4\ NaNO_2$; ein Verfahren, das insofern verbilligt worden ist, als an Stelle des BaS ein feingemahlenes Gemenge von Bleiglanz und Kalk gesetzt worden ist. Die Schmelze wird wie beschrieben behandelt.

Phosphorsaures Natrium, Natriumphosphat,
$Na_2HPO_4 + 12\ H_2O$. Mol.-Gew. 358.

Das Salz bildet große, klare, monokline Kristalle, welche sehr leicht verwittern und in kaltem Wasser schwierig löslich sind (8 Teile Salz in 100 Teilen Wasser). Die Lösung reagiert alkalisch. Beim Erhitzen schmelzen die Kristalle, es entweicht alles Kristallwasser und das Salz geht schließlich in pyrophosphorsaures Natrium, $Na_4P_2O_7$, über.

Man stellt das Natriumphosphat durch Sättigen der aus den Knochen erhaltenen Phosphorsäure mit Soda dar. In der Farbenfabrikation wird es, außer zu einigen Mineralfarben, in einzelnen Fällen auch bei der Herstellung von Farblacken verwendet.

Kieselsaures Natrium, Natriumsilikat, Natronwasserglas,
$Na_2Si_4O_9$. Mol.-Gew. 303,6.

Das Natronwasserglas besitzt im allgemeinen dieselben Eigenschaften, wie das entsprechende Kaliumsalz (s. d.). Im Handel

kommt es ausschließlich in Form einer wasserhellen, farblosen Flüssigkeit von glyzerinartiger Konsistenz vor, und zwar unterscheidet man im Handel 33grädiges und 66grädiges Wasserglas. Mit dieser Bezeichnung soll angedeutet werden, daß das betreffende Produkt in 100 Teilen 33 Teile festes Wasserglas und 67 Teile Wasser enthält, ebenso enthält 66grädige Handelsware 66 Teile festes Wasserglas und 34 Teile Wasser. Wasserglas wird von allen Säuren, selbst von der schwachen Kohlensäure zersetzt, indem das entsprechende Natriumsalz gebildet und die freie Kieselsäure gallertartig ausgeschieden wird. Das Wasserglas muß daher in gut verschlossenen Gefäßen aufbewahrt werden.

Das Natronwasserglas wird aus 45 Teilen Quarzpulver, 23 Teilen kalzinierter Soda und 3 Teilen Kohle oder aus 50 Teilen Quarzpulver, 30 Teilen Glaubersalz und 8—10 Teilen Kohle dargestellt. In neuerer Zeit wird es wohl ausschließlich durch Auflösen (unter einem Druck von 7—8 Atmosphären) von Kieselgur (Infusorienerde) in konzentrierter Natronlauge gewonnen. Das Natronwasserglas leistet bei manchen Fällungsmethoden in der Farblackfabrikation recht gute Dienste.

Chlornatrium, Natriumchlorid, Kochsalz, Steinsalz, Seesalz, $NaCl$. Mol.-Gew. 58,5.

Kochsalz ist die wichtigste und verbreitetste Natriumverbindung. Es findet sich als Steinsalz in großen mächtigen Lagern mit Gips und Ton durchzogen. Die bekanntesten Steinsalzlager befinden sich bei Wieliczka, Staßfurt, in Österreich, Spanien usw. Ziemlich reines Salz wird gemahlen direkt in den Handel gebracht; selten aber wird es beim Bergbau in erforderlicher Reinheit gewonnen, man reinigt dann das geförderte Steinsalz durch Lösen in heißem Wasser, Verdampfen der Lösung und Kristallisierenlassen.

Die Salzquellen (Solquellen) sind selten auch nur nahezu gesättigte Kochsalzlösungen, meist sind sie so arm an Kochsalz, daß man eine sehr bedeutende Menge Wasser verdampfen müßte, um festes Kochsalz abzuscheiden. Die ärmeren Solen werden daher zuerst konzentrierter gemacht durch Verdunsten des Wassers mit Hilfe von Luft und Sommerwärme, d. h. die Sole wird „gradiert". Etwa 10 m hohe und bis 300 m lange Holzgerüste, *Gradierhäuser*, sind mit Dornenreisig ausgefüllt, so daß eine dichte Dornenwand entsteht, die senkrecht zur vorherrschenden Windrichtung aufgestellt wird. Durch Pumpwerke und geeignete Röhrenleitungen wird die Sole oben auf die Dornenwand gefördert und tropft und rinnt über und durch diese nieder, wobei besonders bei trockenem und warmem Winde eine große Menge Wasser verdunstet, so daß die Sole mehr oder weniger konzentrierter unten ankommt, in Holzkästen aufgefangen und, wenn nötig, in derselben Weise noch zwei- bis dreimal gradiert wird. Ist die Sole *siedewürdig* (ca. 25% Salz-

gehalt), so wird sie in großen, eisernen Pfannen eingedampft. Hierbei scheidet sich dann von einem gewissen Punkte aus, in dem Maße, wie das Wasser verdunstet, Kochsalz meist in trichterförmigen Kristallen ab. Das ausgeschiedene Kochsalz sammelt sich am Boden der Pfanne an und wird mit hölzernen Schaufeln in Körbe gefüllt und getrocknet.

Auch aus dem Meerwasser, dessen Kochsalzgehalt gegen 3% beträgt, wird, besonders an den Küsten des Mittelmeeres, das Kochsalz gewonnen. In den Sommermonaten wird durch Schleusen Meerwasser in ausgegrabene flache Behälter (Solgärten, Meersalinen) gelassen und dort durch Sonnenwärme und Luftzug verdunstet, wobei sich das Kochsalz in großen Kristallen abscheidet. Aus in der Tiefe liegenden Steinsalzlagern kann gesättigte Sole durch Bohrlöcher gefördert werden.

Das Kochsalz kristallisiert in Würfeln, die, zuweilen zu hohlen Pyramiden vereinigt, treppenartig aneinandergelagert sind. Es ist meist farblos, durchscheinend bis durchsichtig, manchmal auch, als Steinsalz, rötlich, gelblich oder bläulich. Werden die Kristalle erhitzt, so verknistern sie und zerstäuben in ein feines Pulver. Dieses Verhalten rührt daher, daß das Salz beim Kristallisieren kleine Mengen Wasser mechanisch eingeschlossen hat, welches beim Erhitzen dampfförmig wird und die festen Kristalle zersprengt. In der Glühhitze schmilzt das Chlornatrium, in noch höherer Temperatur verflüchtigt es sich. In Wasser ist das Kochsalz ziemlich leicht löslich, seine Löslichkeit wird jedoch bei steigender Temperatur wenig erhöht. Auf diese Eigenschaft gründet sich eine Reihe technisch wichtiger Umsetzungserscheinungen. Das Steinsalz findet vorzugsweise in der Farbenfabrikation bei der Herstellung des Chromgelbs Anwendung.

Erkennung der Natriumsalze.

Die Natriumsalze verhalten sich im allgemeinen den Kaliumsalzen ähnlich. Sie sind meist in Wasser löslich, in schwacher Glühhitze nicht flüchtig, leicht kristallisierbar und farblos, wenn die betreffende Säure nicht gefärbt ist. In nicht zu verdünnten, neutral oder schwach alkalisch reagierenden Lösungen erzeugt antimonsaures Kalium durch Umsetzung einen kristallinischen Niederschlag von antimonsaurem Natron. Der nichtleuchtenden Gasflamme wird durch Natriumverbindungen eine intensiv gelbe charakteristische Färbung erteilt, die selbst von den minimalsten Mengen hervorgerufen wird.

Untersuchung der Kalium- und Natriumverbindungen.

Pottasche. Die bläulichweiße Färbung der Pottasche rührt von einem Gehalte an Kaliummanganat her, die rötliche wird von einem solchen an Eisenoxyd oder Kupferoxydul und die graue durch eine Beimischung von feinverteilter Kohle verursacht.

1. Der Feuchtigkeitsgehalt der Pottasche wird bestimmt, indem man 10 g des zu untersuchenden Salzes so lange in einem Porzellan- oder Plantintiegel erhizt, bis eine darübergedeckte Glasplatte keinen Wasserbeschlag mehr aufweist, und dann wägt.

2. Den Gehalt an unlöslichen Bestandteilen ermittelt man dadurch, daß man 10 g der fraglichen Pottasche in 500 ccm heißem Wasser löst, filtriert, den Rückstand einigemal mit heißem Wasser auf dem Filter auswäscht, trocknet und mit dem vorher tarierten Filter wägt.

3. Die Alkalicarbonatmenge wird in 50 ccm der vorigen Lösung mit Normalsalzsäure gemessen und der gefundene Alkaligehalt auf Kaliumcarbonat berechnet.

4. Der Chlorgehalt wird gefunden, indem man weitere 50 ccm Pottaschelösung mit Salpetersäure neutralisiert und mit Zehntel-Silberlösung und Kaliumchromat als Indikator titriert.

5. Der Schwefelsäuregehalt wird mit Chlorbaryum bestimmt. 100 ccm der Lösung werden nach Ansäuern mit Salzsäure mittels Chlorbaryum heiß gefällt und das gefundene Baryumsulfat auf Kaliumsulfat berechnet.

6. Bestimmung des Kaliumgehaltes. Weitere 50 ccm der Lösung werden in einem 100 ccm-Kolben mit Salzsäure angesäuert, und nachdem die Schwefelsäure mit Chlorbaryum unter Vermeidung eines Überschusses des letzteren gefällt ist, der Kolben nach Erkalten der Flüssigkeit bis zur Marke aufgefüllt, die Flüssigkeit durchgeschüttelt, filtriert und in 20 ccm des Filtrates das Kalium mit Platinchlorid bestimmt. Das gefundene Kaliumplatinchlorid wird auf Kaliumcarbonat berechnet.

Das unter 4. und 5. gefundene Kaliumchlorid und -sulfat werden auf Kaliumcarbonat umgerechnet und von dem unter 6. ermittelten abgezogen, worauf der Rest den wirklichen Gehalt an Kaliumcarbonat gibt. Zieht man den Rest von dem unter 3. durch Titrieren gefundenen Kaliumcarbonat ab und rechnet den Rest auf Natriumcarbonat um, so erhält man den Gehalt an diesem Salze.

Soda. Die Untersuchung der Soda des Handels erstreckt sich auf die Bestimmung des Gehaltes an unlöslichen Rückständen, des Gehaltes an Natriumcarbonat, Natriumhydroxyd, Natriumsulfat, Natriumchlorid, Natriumsulfid, Eisen und Natriumsulfit (schwefligsaures Natron).

Man löst 50 g der zu untersuchenden Handelssoda in warmem Wasser, läßt 2—3 Stunden stehen, um völlige Abscheidung zu ermöglichen, filtriert und wäscht den im tarierten Filter verbleibenden unlöslichen Rückstand einige Male mit Wasser aus, trocknet und wägt. Das Filtrat und die Waschwasser ergänzt man auf 1000 ccm.

20 ccm des Filtrates (entsprechend 1 g trockener Soda) werden zur Ermittlung des Natriumcarbonats mit Normalsalzsäure

titriert und von dem gefundenen Betrage der später zu ermittelnde Anteil Ätznatron abgezogen.

Ätznatron. Weitere 20 ccm des Filtrates werden in einem 100 ccm-Kolben mit einer 10proz. Chlorbaryumlösung im Überschusse versetzt, der Kolben mit kochendem Wasser bis zur Marke gefüllt, umgeschüttelt und gut verkorkt. Wenn sich der Niederschlag ganz klar abgesetzt hat, filtriert man durch ein trockenes Filter und bestimmt in 50 ccm des Filtrates mit Normalsalzsäure unter Anwendung von Lackmus als Indikator das Natriumhydroxyd. 1 ccm der verbrauchten Säure entspricht 0,04 g Ätznatron in 1 g der zu untersuchenden Soda.

Zur Ermittlung des Sulfatgehaltes säuert man 20 ccm der filtrierten Sodalösung mit Chlorwasserstoffsäure, fällt mit Chlorbaryum, filtriert, wäscht aus, glüht und wägt. 1 Teil Baryumsulfat entspricht 0,6094 Teilen Natriumsulfat.

Natriumchlorid (Chlornatrium). Man neutralisiert weitere 20 ccm mit Normalsalpetersäure, versetzt mit Kaliumchromatlösung bis zur deutlichen Gelbfärbung der Flüssigkeit und titriert mit Zehntel-Silbernitratlösung, bis der entstandene Niederschlag nach lebhaftem Umschütteln leicht, aber deutlich rosa gefärbt erscheint. Jeder Kubikzentimeter Silberlösung zeigt 0,00585 g Chlornatrium an.

Eisen. 100 ccm Filtrat (entsprechend 5 g abgewogener trockener Soda) werden mit Schwefelsäure neutralisiert, mit Zink reduziert und mit Zwanzigstel-Normalchamäleonlösung titriert. 1 ccm der letzteren = 0,0028 g Eisen oder 0,056 %.

Der Gehalt an Natriumsulfid (Schwefelnatrium) und schwefligsaurem Natrium (Natriumsulfit) ist meistens so gering, daß man ihn bei Verwendung der Handelssoda in der Fabrikation ohne Bedenken übersehen kann.

Die Bestimmung der alkalischen Grädigkeit der Soda geschieht am bequemsten, indem man 25,6 g der betreffenden Soda zu 500 ccm in einem Kolben warm löst und, ohne zu filtrieren, 50 ccm der Lösung mit Normalsalzsäure, die im Liter 36,5 g HCl enthält, titriert, wobei man als Indikator Lackmustinktur (oder auch Methylorange) anwendet. Jeder verbrauchte Kubikzentimeter Normalsalzsäure entspricht dann direkt 2 % Natriumcarbonat.

Ätznatron.

Bei der Wertbestimmung des technischen Ätznatrons wird man nur seinen Gehalt an Natriumcarbonat berücksichtigen. Da das Ätznatron infolge seiner dichten und oft schmierigen Beschaffenheit zwecks Bestimmung seines Prozentgehaltes an festem NaOH nicht genau abgewogen werden kann, so wägt man gewöhnlich ein beliebiges größeres, möglichst trockenes, aus dem Innern der Masse abgeschlagenes Stück ab und nimmt mit diesem die erforderliche

Analyse vor. Diese läßt sich am besten an der Hand eines Beispieles erklären.

Angenommen, ein solches Stückchen Ätznatron hätte 10,590 g gewogen. Man löst in Wasser und ergänzt die Lösung auf 500 ccm. Es werden dieser Lösung 100 ccm entnommen, die dann 10,590 : 5 = 2,118 g festem Ätznatron entsprechen. Beim Titrieren mit Normalsalzsäure (36,5 g HCl im Liter) seien nun 46,9 ccm der letzteren verbraucht worden. Man notiert diese Daten.

Eine weitere Probe von 100 ccm obiger Ätznatronlösung (= 2,118 g) wird mit Chlorbaryum kochend gefällt und heiß filtriert, wobei man den Trichter mit einer Glastafel bedeckt. Man wäscht mit heißem Wasser so lange aus, bis rotes Lackmuspapier nicht mehr gebläut wird. Filtrat und Waschwasser werden vereinigt und mit Normalsalzsäure titriert. Angenommen, man hätte 43,4 ccm verbraucht. Da nun jeder Kubikzentimeter Normalsalzsäure 0,04 g (genauer 0,03996 g) Ätznatron entspricht, so ist:

$$43{,}4 . 0{,}04 = 1{,}736 \text{ g oder } \frac{100 \times 1{,}736}{2{,}118} = 81{,}96\,\% \text{ NaOH.}$$

Das Natriumcarbonat entspricht 46,9 — 43,4 = 3,5 ccm Normalsalzsäure $= 3{,}5 \times 0{,}053 = 0{,}1855$ oder $\frac{100 \times 0{,}1855}{2{,}118} = 8{,}75\,\%$.

Natron- oder Chilisalpeter.

Der natürliche Natronsalpeter, der sehr unrein ist, kommt in diesem Zustande überhaupt nicht in den Handel, sondern wird in Chile erst „raffiniert". Das in Europa unter dem Namen Chilisalpeter im Handel bekannte Produkt ist also mindestens schon einmal gereinigt und seine technische Wertbestimmung beschränkt sich daher nur auf die Ermittlung der Feuchtigkeit, des unlöslichen Rückstandes und allenfalls noch der allerdings selten vorhandenen Sulfate und Chloride.

Feuchtigkeit wird an einem Durchschnittsmuster (durch Entnehmen je einer Probe aus jedem Sacke und Mischen sämtlicher Proben) bestimmt, indem man 10 g davon in einem gewogenen Porzellan- oder Platintiegel auf 125° C. erhitzt und nach vollständiger Trockne wägt: Gewichtsdifferenz = Feuchtigkeit.

Unlösliche Bestandteile werden in der schon bekannten Weise ermittelt. Man löst 10 g des Salzes in Wasser, filtriert durch ein gewogenes Filter, wäscht aus, trocknet bei 100° C. und wägt. Organische Stoffe können durch Glühen des gewogenen Rückstandes und nachheriges Wägen bestimmt werden.

In einem Teile des Filtrates stellt man nach dem Ansäuern mit Salzsäure das Natriumsulfat durch Fällen mit Chlorbaryumlösung fest, während etwa vorhandenes Chlornatrium durch Titrieren eines anderen Teiles des Filtrates mit $^1/_{10}$-Normalsilberlösung ermittelt wird.

Natriumnitrit.

Die Art der Verwendung dieses Salzes bei der Herstellung der Diazofarbstoffe erfordert in den meisten Fällen eine genaue Feststellung seines Prozentgehaltes, die nach A. Darbon[1] am besten mit einer titrierten Lösung von übermangansaurem Kalium (Chamäleonlösung) geschieht. Nimmt man 9,1594 g übermangansaures Kalium in 1 Liter Titerflüssigkeit, so entspricht 1 ccm dieser Lösung 1 cg $NaNO_2$. In einem Wägegläschen mit Kautschuk- oder Glasstopfen wägt man mit den üblichen Vorsichtsmaßregeln eine Probe des Nitrits ab, schüttet einen Teil davon in einen Trichter, der sich auf einem Erlenmeyerschen Kolben von ca. 150—200 ccm Inhalt befindet, spült das Nitrit in den Kolben und wäscht den Trichter sorgfältig nach. Das Wägegläschen wägt man sofort zurück. In dem Kolben befindet sich jetzt das Nitrit gelöst in ca. 80 ccm Wasser, dazu setzt man einige Kubikzentimeter verdünnter Schwefelsäure (1 H_2SO_4 auf 4 H_2O) und titriert mit Chamäleonlösung. Sobald deren Färbung anfängt, langsam zu verschwinden, setzt man wieder verdünnte Schwefelsäure zu, und zwar diesmal eine größere Menge, da jetzt keine Gefahr mehr vorhanden ist, daß salpetrige Säure entweichen könnte. Nach und nach verschwindet die rote Färbung der Chamäleonlösung immer langsamer, und man setzt diese mit der nötigen Vorsicht, zuletzt tropfenweise, zu. Sobald die rote (bzw. rosa) Färbung ca. $^1/_4$ Stunde bestehen bleibt, ist die Titration beendet.

Ein Übertitrieren wird dadurch angezeigt, daß eine Ausscheidung von Mangansuperoxydhydrat stattfindet. Zur Beschleunigung der Endreaktion kann die Lösung im Kolben auch auf 30—40° C. erhitzt werden, jedoch nur gegen Ende der Titrierung.

n) Kupfersalze.

Kupfervitriol, schwefelsaures Kupfer, Kupfersulfat, Cuprisulfat, Blauer Vitriol, Blaustein, $CuSO_4 + 5\ H_2O$. Mol.-Gew. 249,5.

Das schwefelsaure Kupfer findet sich in geringen Mengen in der Natur als sekundäres Produkt, entstanden durch die allmähliche Oxydation von Kupferkiesen, namentlich in alten Grubenbauten. In Gruben, welche schwefelkupferhaltige Erze führen, bildet sich durch die Oxydation dieser Erze an der Luft Kupfersulfat, das durch das Grubenwasser allmählich gelöst wird. Kupfervitriol in mehr oder weniger großen Mengen enthaltendes Wasser führt den Namen Zementwasser und wird zum Teil verwendet, metallisches Kupfer dadurch zu gewinnen, daß man in dieses Wasser altes Eisen legt, wodurch das Kupfer als sogenanntes Zementkupfer ausgeschieden wird. Der größte Teil des Zementwassers aber wird durch Abdampfen und Kristallisierenlassen auf Kupfervitriol verarbeitet.

---

[1] Chemikerzeitung, Jahrg. XXIII, 1899, Nr. 17, S. 174.

Das Kupfersulfat bildet meist große lasurblaue, durchsichtige Kristalle (Säulen) des triklinen Systems, die, indem sie an der Luft oberflächlich verwittern, sich mit einer weißen Kruste überziehen. In Wasser sind die Kristalle leicht löslich. 100 Teile kaltes Wasser lösen 40 Teile, 100 Teile heißes Wasser 203 Teile Kupfervitriol. Die Lösung bildet eine lasurblau gefärbte Flüssigkeit. Beim vorsichtigen Erhitzen verliert der Kupfervitriol 4 Mol. Kristallwasser, bei weiterem Erhitzen auch das fünfte und zerfällt dann zu einer weißen, pulverigen Masse, die aber an der Luft durch Wasseraufnahme allmählich wieder blau wird. Stark geglüht zersetzt sich das Kupfersulfat vollständig in Schwefeldioxyd und Sauerstoff, die entweichen, und in Kupferoxyd, das als Rückstand verbleibt.

$$CuSO_4 = CuO + SO_2 + 2\,O.$$

Rein wird Kupfersulfat erhalten, indem man metallisches Kupfer in konzentrierter Schwefelsäure erhitzt: $Cu + 2\,H_2SO_4 = CuSO_4 + SO_2 + 2\,H_2O$. Da dieses Verfahren jedoch wenig vorteilhaft ist, so wendet man in neuerer Zeit meist verdünnte Schwefelsäure an, die man in großen Bottichen oder Fässern (mit einem Siebboden versehen) über grobkörniges Kupfer rieseln läßt, wobei sich, unter Aufnahme von atmosphärischem Sauerstoff, ebenfalls Kupfersulfat bildet: $Cu + H_2SO_4 + O = CuSO_4 + H_2O$. Auch durch Behandeln gerösteten sogenannten Konzentrationsteines oder Spursteines, der ungefähr 60 % Kupfer enthält, mit Schwefelsäure stellt man Kupfervitriol durch Abdampfen und Kristallisierenlassen der gewonnenen Laugen fabrikmäßig dar. Aus der von den Kristallen abgezogenen Mutterlauge fällt man den Rest des Kupfers mittels Eisen. Der auf solche Weise gewonnene Kupfervitriol enthält bis zu 3 % Eisenoxydulsulfat (Eisenvitriol).

Sogenannter schwedischer Kupfervitriol, der als die reinste technische Ware angesehen wird, wird nach dem Sindingschen Verfahren gewonnen. Kupferhaltige Eisenkiese werden geröstet, das Röstprodukt mit Wasser ausgezogen, aus der Lauge mittels Schwefelwasserstoff das Kupfer als Schwefelkupfer gefällt, und das letztere nach dem Trocknen vorsichtig in Flammöfen durch Rösten zu Kupfersulfat oxydiert.

Größere Mengen von Kupfervitriol werden auch dadurch gewonnen, daß man Kupferabfälle, z. B. Kupferhammerschlag, Kupferasche usw. in Flammöfen oxydiert und dann in Schwefelsäure löst. — Als Nebenprodukt entstehen große Mengen von Kupfervitriol bei der Scheidung des Goldes vom Silber.

Um den auf irgendeine der vorher beschriebenen Methoden gegewonnenen Kupfervitriol von dem stets beigemengten Eisenoxydul zu befreien, löst man ihn in Wasser und vermischt die Lösung mit kohlensaurem Kupfer, welches alles Eisen als Oxyd fällt, während eine entsprechende Menge Kupferoxyd sich auflöst.

In der Mineralfarbenfabrikation dient der Kupfervitriol als Aus-

gangsmaterial zur Darstellung des Bremerblaus, des Schweinfurtergrüns und anderer Kupferfarben.

Kupferchlorid, Cuprichlorid, $CuCl_2 + 2\ H_2O$. Mol.-Gew. 170,5.

Aus seinen wässerigen Lösungen kristallisiert dieses Salz (beim Verdampfen der Lösungen) in langen, rechtwinkligen, vierseitigen Säulen. Die Kristalle verlieren beim Erhitzen ihr Wasser und werden braun. Im wasserfreien Zustande bildet das Kupferchlorid eine gelblichbraune, schmelzbare, ätzend metallisch schmeckende Masse, die an der Luft, indem sie Wasser anzieht, zu einer grüngefärbten Flüssigkeit zerfließt.

Man erhält Kupferchlorid durch Auflösen von Kupferoxyd in Salzsäure, oder von metallischem Kupfer in Königswasser (Gemenge von 4 Teilen starker Salzsäure (21° Bé) und 1 Teil konzentrierter Salpetersäure).

Kupferchlorid dient in der Farblackfabrikation bei einigen neueren Teerfarbstoffen als Fällungsmittel. Man stellt es sich zu diesen Zwecken am besten durch Versetzen einer Kupfervitriollösung mit äquivalenten Mengen von Chlorbaryum dar.

$$CuSO_4 + BaCl_2 = CuCl_2 + BaSO_4.$$

Nachdem sich der schwefelsaure Baryt abgesetzt hat, hebert man das überstehende Kupferchlorid ab, filtriert und bestimmt den Gehalt der blaugrünen Lösung nach dem spezifischen Gewicht (s. Tabelle).

Qualitative und quantitative Untersuchung der Kupfersalze.

Kupfervitriol. Als häufigste Verunreinigung dieses Salzes findet man einen Gehalt an Eisenvitriol, selten enthält es Zink, Nickel oder Arsen. Die im Handel vorkommenden mehr oder weniger stark eisenhaltigen Kupfervitriolsorten sind folgende: Salzburger Vitriol (Doppeladler) enthält 76%, Admonter 83% und Doppeladmonter 80% schwefelsaures Eisenoxydul (Eisenvitriol). Doppelvitriol oder gemischter Vitriol ist ein mit Eisenvitriol in sehr wechselnden Mengen zusammenkristallisierter Kupfervitriol.

Die qualitative Prüfung des Kupfervitriols wird sich bei seiner Verwendung in der Farbenfabrikation ausschließlich auf den Nachweis des Eisens erstrecken, welcher sehr leicht durch Übersättigen der Lösung mit Ammoniak erbracht werden kann. Es entsteht anfangs Kupferhydroxydul, das sich im überschüssigen Ammoniak zu einer prachtvoll blaugefärbten Flüssigkeit löst, während feinverteilte Flocken von Eisenhydroxyd sich ausscheiden und nach längerer Zeit zu Boden des Gefäßes setzen.

Bei der quantitativen Untersuchung bestimmt man in einem Teile:

a) den Wassergehalt nach längerem, vorsichtigem Erhitzen des lufttrockenen Handelsproduktes durch Gewichtsdifferenz;

b) die Schwefelsäure durch Fällen mit Chlorbaryum und

c) wenn Zink und Nickel nicht vorhanden sind, das Eisen durch Abscheidung als Eisenhydroxyd mittels überschüssigen Ammoniaks.

Man kann den Gehalt an Eisenoxydul auch direkt durch Chamäleonlösung in der schon bekannten Weise bestimmen und aus derselben Flüssigkeit, oder besser aus einem neuen, gleich großen Lösungsanteile das Kupfer mit Zink (besser mit Cadmium) unter Zusatz von Salzsäure fällen und wägen. Hat man ein Interesse daran, die durch qualitative Analyse im Kupfervitriol etwa gefundenen Metalle Zink und Nickel ihrer Menge nach zu bestimmen, so wird aus der angesäuerten Lösung mittels Schwefelwasserstoffs alles Kupfer als Sulfid gefällt und im Filtrat nach Verjagen des überschüssigen Schwefelwasserstoffs und Erwärmen mit etwas Kaliumchlorat das Eisen nach der Acetatmethode von Zink und Nickel getrennt. Die letzteren beiden Metalle werden gemeinsam durch Natriumcarbonat aus kochender Lösung gefällt und nach dem Glühen des Niederschlages als Oxyde gewogen.

Kupferchlorid wird fast ausschließlich auf Arsen (das übrigens nicht einmal schädlich ist), seine Wasserlöslichkeit und seinen Kupfergehalt geprüft. Die Bestimmung des letzteren kann auf dem gewöhnlichen analytischen Wege in der Weise geschehen, daß man das Kupfer mittels Zink und Salzsäure abscheidet, in einer gemessenen Menge Eisenchloridlösung von bekanntem Gehalte löst und das gebildete Eisenchlorür durch Chamäleonlösung titriert.

o) Magnesiumverbindungen (Magnesiumsalze).

Magnesiumoxyd, Magnesia usta, MgO. Mol.-Gew. 40.
Bitter- oder Talkerde.

Es stellt ein sehr feines, weißes, voluminöses Pulver dar, welches geschmack- und geruchlos und im Wasser beinahe unlöslich ist. Es schmilzt erst bei sehr hohen Hitzegraden. Von den meisten Mineralsäuren wird das Magnesiumoxyd leicht gelöst und aus den Lösungen kristallisieren die entsprechenden Salze. Auf feuchtes rotes Lackmuspapier gelegt, reagiert es schwach alkalisch. An der Luft zieht es Kohlensäure an und verbindet sich mit dieser zu Magnesiumcarbonat.

Man erhält Magnesiumoxyd durch Glühen von Magnesiumcarbonat. In der Farbenfabrikation wird es vereinzelt als Träger für sehr feine und leichte Chromgelbsorten verwendet.

Magnesiumcarbonat.

Kohlensaure Magnesia, kohlensaure Bittererde, $MgCO_3$. Mol.-Gew. 84.

Es kommt in der Form des Kalkspates kristallisiert als Magnesit bei Frankenstein in Schlesien vor und bildet im Gemenge mit

kohlensaurem Kalk den Dolomit, aus welchem ganze Gebirgsmassen bestehen.

Wenn man zu einer Auflösung von Bittersalz (Magnesiumsulfat) kohlensaures Natrium (Soda) setzt, so erhält man einen weißen, gallertartigen Niederschlag, welcher nach dem Trocknen unter dem Namen weiße Magnesia (Magnesia alba) ein zartes, sehr leichtes, weißes Pulver bildet, das in der Farblackfabrikation zuweilen als Substrat dient. Es kann als eine Verbindung von kohlensaurer Magnesia mit Magnesiumhydrat angesehen werden [$3\,MgCO_3 + Mg(OH)_2$].

Die Fällung dieses Salzes sowie seine Zusammensetzung sind jedoch sehr von der Konzentration und der Temperatur der Lösungen, sowie hauptsächlich auch von der Menge des Fällungsmittels abhängig. Wird die Fällung in der Kälte vorgenommen, so bleibt etwas doppeltkohlensaure Magnesia gelöst.

Schwefelsaures Magnesium.

Magnesiumsulfat, schwefelsaure Bittererde, Bittersalz, $MgSO_4 + 7H_2O$.
Mol.-Gew. 246,3.

Das Magnesiumsulfat bildet wasserklare, farblose, in Wasser leicht lösliche, kleine Kristalle des rhombischen Systems. Die Lösungen haben einen ekelhaft-bitteren Geschmack. Beim Erhitzen auf 150° C. verliert das Salz 6 Mol. Kristallwasser, das 7. Molekül aber erst bei 200° C. Läßt man Magnesiumsulfat aus seiner wässerigen Lösung bei + 30° C. kristallisieren, so erhält man es nur mit 6 Mol. Kristallwasser und in Kristallen des monoklinen Systems.

Bittersalz wird im großen aus den Bitterwässern — natürlichen wie künstlichen — durch Abdampfen und Kristallisieren gewonnen. Auch durch Zersetzung des Dolomites mit Schwefelsäure wird Magnesiumsulfat in großen Mengen gewonnen. Es bildet sich hierbei schwefelsaurer Kalk (Gips), der sich als schwer löslich abscheidet und Magnesiumsulfat, das gelöst bleibt und durch Abdampfen kristallisiert erhalten wird.

Ein Magnesiumsulfat mit 1 Mol. Kristallwasser kommt in den Staßfurter Salzlagern als Kieserit vor. Mit Natriumsulfat zusammen bildet es mit 4 Mol. Kristallwasser den Astrakanit. — Kainit besteht aus Magnesiumsulfat und Chlorkalium mit 3 Mol. Kristallwasser. Auch die beiden letzteren Mineralien sind den Staßfurter Salzlagern eigen.

Chlormagnesium, Magnesiumchlorid, $MgCl_2 + 6\,H_2O$.

Mol.-Gew. 203,3.

Im wasserfreien Zustande ist diese Verbindung des Magnesiums eine weiße, durchscheinende, beim schwachen Glühen schmelzende und beim Erkalten kristallinisch erstarrende Masse, welche sich in Wasser sehr leicht und unter heftiger Erhitzung löst. Aus der Lösung

schießen beim Abdampfen nur sehr schwierig säulenförmige Kristalle von der Zusammensetzung $MgCl_2 + 6\ H_2O$ an, die aus der Luft leicht Wasser anziehen, zerfließen und einen bitteren, scharfen Geschmack besitzen. Beim Erhitzen verlieren die Kristalle Salzsäure und Wasser und verwandeln sich in ein Gemenge von Magnesiumoxyd und Chlormagnesium. Aus diesem Grunde kann das Chlormagnesium nicht unzersetzt durch einfaches Abdampfen seiner Lösungen wasserfrei erhalten werden.

Chlormagnesium ist ein Bestandteil vieler Mineralquellen und der Salzsolen, des Meerwassers und ein häufiger Begleiter des Steinsalzes (Kochsalz), dessen Feuchtwerden auf diesem Umstande beruht, denn reines Kochsalz ist nicht hygroskopisch. In den Staßfurter Salzlagern kommt Chlormagnesium mit Chlorkalium verbunden als Carnallit ($KClMgCl_2 + 6\ H_2O$) in Verbindung mit Chlorcalcium als Tachyhydrit und endlich mit Magnesiumborat verbunden als Boracit [$2\ (3\ MgO\ 4\ B_2O_3) + MgCl_2$] vor.

Trockenes Chlormagnesium wird dargestellt, indem man seine wässerige Lösung mit Salmiak (Chlorammonium) versetzt und zur Trockne verdampft. Der hierbei verbleibende Rückstand wird dann bis zur Rotglut erhitzt, wobei der Salmiak sich verflüchtigt und geschmolzenes Chlormagnesium zurückbleibt. Die Verflüchtigung des Salmiaks vermeidet eine zu starke Erhitzung und damit die Dissoziation des Chlormagnesiums.

Chlormagnesium wird zeitweilig in der Farbenfabrikation bei der Herstellung von Farblacken verwendet.

Erkennung der Magnesiumsalze.

Die in Wasser löslichen Magnesiumsalze haben einen bitteren Geschmack und werden durch Schwefelammonium, Kalium- und Natriumhydroxyd oder Ammoniak bei Gegenwart von Ammoniumsalzen nicht gefällt, nur phosphorsaures Natron bringt in diesen Lösungen einen weißen Niederschlag von Ammonium-Magnesiumphosphat hervor, der in ammoniumhaltigen Flüssigkeiten unlöslich ist. Bei sehr verdünnten Lösungen befördert Schütteln oder Rühren mit einem Glasstäbchen die Bildung dieses Niederschlages. Die nichtleuchtende Gasflamme wird durch Magnesiumsalze nicht verändert.

Die Magnesiumverbindungen unterliegen zu Zwecken der Fabrikation kaum einer chemischen Untersuchung.

p) Zinkverbindungen (Zinksalze).

Schwefelsaures Zink, Zinksulfat, Zinkvitriol, weißer Vitriol, $ZnSO_4 + 7\ H_2O$. Mol.-Gew. 287.

Als sekundäres Erzeugnis, durch die Oxydation der Zinkblende entstanden, findet sich das Zinksulfat zuweilen in der Natur. Das

künstliche Produkt bildet gewöhnlich große, glasglänzende und durchsichtige Kristalle des rhombischen Systems, die sich in Wasser sehr leicht lösen. Aus den wässerigen Lösungen kristallisiert das Salz bei gewöhnlicher Temperatur leicht aus, bei — 30° C. scheiden sich jedoch Kristalle ab, die nur 6 Mol. Kristallwasser enthalten. Das Salz schmilzt beim Erhitzen in seinem Kristallwasser, und verliert davon 6 Mol. bei etwas über 100 ° C., bei mäßiger Rotglut verliert es auch das 7. Mol. Beim Glühen zerfällt das Zinksulfat in Zinkoxyd, schweflige Säure und Sauerstoff. Die wässerigen Lösungen des schwefelsauren Zinkes zersetzen sich beim Kochen in ein unlösliches basisches und ein saures Salz.

Im großen wird der Zinkvitriol entweder durch Auflösen von metallischen Zinkabfällen in verdünnter Schwefelsäure oder durch Rösten von zinkblendehaltigen Erzen gewonnen. Letztere werden mit heißem Wasser ausgelaugt, so daß beim Abkühlen der Lösungen Zinkvitriol auskristallisiert. In entsprechender Weise wird das Salz auch aus zinkhaltigen Pyritabbränden erhalten.

Das Zinksulfat wird gegenwärtig nur noch in der Farbenfabrikation zur Darstellung von einzelnen Farblacken (Resinatfarben) angewendet.

Chlorzink, Zinkchlorid, $ZnCl_2$. Mol.-Gew. 136.

Im wasserfreien Zustande stellt dieses Salz eine weißgraue, bei größerer Reinheit vollkommen weiße, zuweilen helldurchsichtige Masse dar (Zinkbutter), die sich in starker Glühhitze verflüchtigt (Zinkchlorid ist sublimierbar), an der Luft durch Wasseraufnahme rasch zerfließt und im Wasser sich in jedem Verhältnis löst. Die wässerige Lösung schmeckt brennend und ekelerregend und wirkt im konzentrierten Zustande stark ätzend. Aus der wässerigen Lösung kristallisiert das Salz nur schwierig mit Kristallwasser.

Man erhält das Chlorzink durch Auflösen von Zinkabfällen in Salzsäure und Abdampfen der Lösung bis zur Sirupkonsistenz. Auch durch Zersetzen der aus zinkhaltigen Pyritabbränden gewonnenen Zinkvitriollaugen mit Kochsalz (Chlornatrium) wird Chlorzink fabrikmäßig dargestellt. Das nebenher entstandene Glaubersalz kristallisiert vollständig aus der Lösung heraus. Das wasserfreie Chlorzink entsteht durch Erhitzen eines Gemenges von Zinkvitriol und Kochsalz, wobei das Chlorzink sublimiert:

$$ZnSO_4 + 2\,NaCl = Na_2SO_4 + ZnCl_2.$$

Es wird als Fällungsmittel bei der Darstellung einiger Farblacke verwendet.

Erkennung der Zinkverbindungen.

Die meisten Zinkverbindungen sind in Wasser löslich, alle jedoch in Salzsäure. Die wässerigen Lösungen röten Lackmuspapier. Aus den Lösungen fällt Schwefelammonium weißes Schwefelzink, Kalium-

und Natriumhydroxyd, sowie Ammoniak weißes Zinkoxydhydrat, das sich im Überschusse des Alkalis wieder auflöst. Kohlensaure Alkalien fällen basisch kohlensaures Zinkoxyd. Werden Zinkoxyd oder Zinksalze mit Kobaltnitratlösung befeuchtet und dann vor der Lötrohrflamme geglüht, so erhält man eine schön grün gefärbte, ungeschmolzene Masse. Auf Kohle geglüht, geben die Zinkverbindungen einen in der Hitze gelben, beim Erkalten weißen Beschlag.

Die qualitative Untersuchung der Zinksalze, von denen für die Farbentechnik wohl nur der Zinkvitriol und das Chlorzink in Betracht kommen, erstreckt sich allenfalls nur auf den Nachweis des Eisens und Kupfers, da andere Salze als Verunreinigungen, wie Magnesium- oder Calciumsulfat, meist ohne Nachteil sind.

Reiner Zinkvitriol darf mit gelbem Blutlaugensalz nach dem Ansäuern mit Salpetersäure keine Blaufärbung zeigen und nach Zusatz von Schwefelsäure keinen Niederschlag mit Schwefelwasserstoff (Kupfer, Blei usw.) geben. Zur Prüfung auf Calcium oder Magnesium muß das Zink erst durch Schwefelammonium entfernt werden.

Den Wassergehalt des Zinksulfates ermittelt man quantitativ aus dem Gewichtsverlust, welchen eine gewogene Probe nach gelindem Glühen erleidet. Die Schwefelsäure wird mit Chlorbaryum bestimmt, Eisen durch Fällen mit Ammoniak.

Zinkchlorid. Die Prüfung dieses Salzes beschränkt sich bei dem wasserfreien Handelsprodukt auf seine klare Löslichkeit im Wasser, durch welche die Abwesenheit von Zinkoxychlorid bewiesen ist. Bei dem verflüssigten Salze ist eine Prüfung auf freie Säure vorzunehmen. Zu diesem Zwecke taucht man ein mit blauem, nicht alaunbeständigem Ultramarin gefärbtes Papier in die Chlorzinklösung, die es bei Abwesenheit von Säure nicht entfärben darf. Das Eisen wird, wie bei Zinksulfat angegeben, bestimmt. Für die Gehaltsbestimmung der in flüssigem Zustande handelsüblichen Ware genügt die Feststellung des spezifischen Gewichtes (s. Tabelle).

q) Zinnverbindungen (Zinnsalze).

Zinnchlorür, Zinndichlorid, Zinnsalz, $SnCl_2 + 2\,H_2O$.
Mol.-Gew. 225.

Zinnchlorür, das „Zinnsalz" des Handels, bildet kleine, klare, monoklinoedrische Prismen, die sich in wenig Wasser sehr leicht und klar lösen. Die verdünnte wässerige Lösung des Zinnsalzes zersetzt sich unter Abscheidung eines basischen Salzes, Sn(OH)Cl, das ihr ein milchig weißes Aussehen erteilt. Diese Erscheinung tritt stets dann ein, wenn man zum Auflösen des Zinnsalzes lufthaltiges Wasser verwendet, und wird vermieden oder aufgehoben durch Zusatz von Wein- oder Salzsäure zu dem aufzulösenden Salze oder der schon fertigen Lösung. Bleibt die klare Zinnsalzlösung längere Zeit der Einwirkung von atmosphärischer Luft ausgesetzt, so geht das Zinn-

chlorür allmählich in Zinnchlorid und das genannte basische Salz über, wobei eine Aufnahme atmosphärischen Sauerstoffs stattfindet: $3\,SnCl_2 + H_2O + O = SnCl_4 + 2\,Sn(OH)Cl$. Im wasserfreien Zustande stellt Zinnsalz eine weiße, durchscheinende Masse dar.

Das kristallisierte Zinnsalz wird durch Auflösen von Zinnspänen in Salzsäure, Abdampfen und Kristallisierenlassen der Lösung gewonnen. Nach Nöllner[1] soll man Salzsäuredämpfe auf gekörntes Zinn, welches in Vorlagen von Steingut eingefüllt ist, einwirken lassen, und die aus den Vorlagen abfließende konzentrierte Zinnsalzlösung in zinnernen Pfannen unter Zusatz von gekörntem Zinn eindampfen.

Das wasserfreie Zinnchlorür erhält man durch Erhitzen von Zinn in trockenem Chlorwasserstoffgase oder durch Sublimation des geschmolzenen wasserhaltigen Zinnsalzes.

Zinnsalz findet bei der Darstellung der Farblacke aus natürlichen und künstlichen organischen Farbstoffen Anwendung.

Zinnchlorid, Zinntetrachlorid, $SnCl_4(+ 5\,H_2O)$.
Mol.-Gew. (ohne Wasser) 260.

Das Zinnchlorid stellt eine farblose, in dickeren Schichten gelblich erscheinende Flüssigkeit dar, die sehr flüchtig ist, an der Luft starke, dem Salzsäuregas ähnliche, weiße Dämpfe entwickelt, bei 120° C. siedet und sich leicht destillieren läßt. Mit viel Wasser verdünnt, setzt es sich beim Kochen in Salzsäure und Metazinnsäure um, welch letztere sich in Form eines weißen, voluminösen Niederschlages abscheidet: $SnCl_4 + 3\,H_2O = H_2SnO_3 + 4\,HCl$. Bei —20° C. ist Zinnchlorid noch flüssig und bildet kristallinische Hydrate von verschiedenem Wassergehalt.

Man stellt das Zinnchlorid auf verschiedene Weise dar. Nach F. Fischer[1] erhält man es durch Lösen von Zinnoxyd in Salzsäure. Die unreine Zinnchloridlauge wird mit etwa 10 % vom Gewichte des vorhandenen Zinnchlorids an Magnesiumchlorid, etwa 5 % gebrannter Magnesia und 20—40 % Sand oder Infusorienerde vermischt. Aus der getrockneten porösen Masse wird das Zinnchlorid in einem Strome überhitzten Wasserdampfes oder einem indifferenten Gase abdestilliert. Auch durch Destillation eines Gemenges von Zinnfeile und Quecksilberchlorid erhält man Zinnchlorid. In den Farbenfabriken stellt man sich das Zinnchlorid gewöhnlich wie folgt her: 80 Teile Zinnsalzlösung von 50° Bé werden mit 48 Teilen Salzsäure von 10° Bé in einem geräumigen Tongefäße unter Umrühren versetzt und in die Mischung allmählich 8 Teile kristallisiertes Kaliumchlorat ($KClO_3$) eingetragen. Man rührt hierbei anhaltend um, weil durch das heftige Aufschäumen der Flüssigkeit leicht ein Überfließen stattfinden kann. Bei den angegebenen Gewichtsmengen erhält man

---

[1] F. Fischer, Handbuch der chem. Technol., 1893.

eine Zinnchloridlösung von 41° Bé. Die 50gradige Zinnsalzflüssigkeit bereitet man sich durch Auflösen von 35 Teilen kristallisiertem Zinnsalz in 20 Teilen Wasser.

Die wasserfreie Verbindung wird durch direkte Einwirkung von Chlor auf metallisches Zinn (Zinnfolie, Weißblechabfälle) erhalten, das Zinn entzündet sich und verbrennt unter Sublimation zu Zinnchlorid.

Zinnchlorid wird ebenfalls in der Farblackfabrikation, namentlich bei der Fällung der Holzfarbstoffe verwendet.

Durch Auflösen von Zinn in Königswasser wird das sogenannte „salpetersaure" Zinn erhalten, eine Flüssigkeit (vorwiegend Zinnchlorid), die in der Färbereitechnik auch unter dem Namen „Komposition", Physik- oder Rosiersalz bekannt ist. Das sogenannte Pinksalz ist eine Verbindung des Zinnchlorides mit Salmiak (Chlorammonium) von der Zusammensetzung $SnCl_4 + 2\,NH_4Cl$. Die stark konzentrierte Lösung dieser Verbindung erleidet durch Kochen keine Veränderung, im verdünnten Zustande wird jedoch beim anhaltenden Kochen das Doppelsalz zerlegt, wobei sich Zinnoxyd ausscheidet. Die vollkommen neutrale Reaktion des Pinksalzes im Verein mit dem ebengenannten Verhalten seiner verdünnten Lösungen in der Siedehitze machen es im allgemeinen für die Farblackfabrikation geeigneter, als das stets sauer reagierende Zinnsalz.

Zinnsaures Natron,

Natriumstannat, Zinnoxyd-Natron, $Na_2SnO_3 + 3\,H_2O$.
Mol.-Gew. 226.

Diese Verbindung, die auch unter dem Namen Präparier- oder Grundiersalz bekannt ist, kristallisiert in hexagonalen Kristallen, welche 3 Mol. Wasser enthalten und sich in Wasser leicht lösen. Zinnsaures Natron wird in der Farblackfabrikation wie Zinnsalz oder Zinnchlorid verwendet.

Die Verbindung wird im großen durch Zusammenschmelzen von Zinnstein mit Ätznatron und Kristallisierenlassen der wässerigen Lösung gewonnen. Nach einer anderen Darstellungsweise digeriert man Bleiglätte mit Natronlauge von 35° Bé, verdünnt mit Wasser und trägt in die heiße Lösung des erhaltenen Natriumplumbates gekörntes Zinn ein, worauf durch den Eintritt des letzteren in die Verbindung Natriumstannat entsteht, während sich das Blei in Form von Bleischwamm ausscheidet. Man kann jedoch auch Natronlauge, Bleiglätte und granuliertes Zinn mischen und so lange kochen, bis alles Zinn gelöst ist. Billiger erhält man die Verbindung durch Auflösen von Zinnsalz in überschüssiger Natronlauge, wobei allerdings vorerst Zinnoxydul-Natron (Natriumstannit) entsteht, das durch die Kohlensäure der Luft in kohlensaures Natrium und Zinnoxydul verwandelt wird, worauf letzteres durch den atmosphärischen Sauer-

stoff in Zinnoxyd übergeht. Auch beim ruhigen Stehen der Natrium stannitlösung erfolgt deren Zersetzung in Zinnoxydul, Zinn und Zinnoxyd. Ersteres geht dann an der Luft nach und nach in Zinnoxyd über.

Untersuchung der Zinnverbindungen.

Zinnsalz. Das Handelsprodukt kann als Verunreinigung enthalten: Verbindungen des Bleis, Zinks und Kupfers, als absichtliche Verfälschung zuweilen auch Magnesiumsulfat. Versetzt man eine klare Lösung des Zinnsalzes mit Schwefelammonium, so erhält man Zinnsulfür und die Sulfide von Kupfer, Zink und Blei. Ersteres wird durch überschüssiges Schwefelammonium in Lösung erhalten, während die letzteren unlöslich bleiben. Um Magnesiumsulfat nachzuweisen, ist es nötig, Zinn, Blei, Kupfer und Zink durch Schwefelwasserstoff und Ammoniumsulfid zu entfernen und darauf mit Natriumphosphat auf Magnesium zu prüfen. Auch die Eigenschaft des reinen Zinnsalzes, sich in absolutem Alkohol vollkommen zu lösen, wird (nach Merz) zu seiner technischen Prüfung benützt. In der alkoholischen Lösung des Zinnchlorürs bleiben die Sulfate des Zinks und Magnesiums als kristallinische Trümmer zurück, während sich etwa vorhandene Zinnoxydverbindungen in Form eines flockigen oder pulverigen Niederschlages abscheiden.

Die gewichtsanalytische Bestimmung des Gesamtzinngehaltes geschieht durch Ausfällung des Zinns mit Schwefelwasserstoff, Lösen des Sulfides in Salpetersäure, Abdampfen zur Trockne, Glühen des Rückstandes und Wägen des Zinnoxydes.

Zinnchlorid kommt im Handel entweder in Lösung (60° Bé) vor und ist dann meistens stark salpetersäurehaltig, oder als leicht zerfließliche Salzmasse, oder aber — allerdings seltener — in großkristallinischer Form und stets mit wechselnden Mengen von Chlornatrium (bis 30 %) durchsetzt.

Ein Gehalt an Salpetersäure wird qualitativ nachgewiesen, indem man in die Zinnchloridflüssigkeit einen Eisenvitriolkristall legt, der bei Anwesenheit von Salpetersäure die ihn umgebende Flüssigkeit intensiv rot färbt. Der Gesamtzinngehalt kann quantitativ auf gewichtsanalytischem Wege in derselben Weise bestimmt werden, wie bei Zinnsalz angegeben ist. Für die Zwecke der Farbenfabrikation genügt bei der flüssigen Handelsware jedoch in den meisten Fällen die Gehaltsbestimmung durch Ermittlung des spezifischen Gewichts nach der am Schlusse des Buches angegebenen Tabelle.

Beim Ammoniumzinnchlorid (Pinksalz) ist wegen des schwankenden Gehaltes an Chlorammonium die Bestimmung des Zinnchloridgehaltes von besonderer Wichtigkeit. Die Ermittlung geschieht analog der geschilderten Methode auf gewichtsanalytischem Wege.

r) Säuren.

Essigsäure, CH_3COOH. Mol.-Gew. 60.

Die reine Essigsäure ist farblos, siedet bei 118° C. und erstarrt bei niedriger Temperatur zu einer großblättrigen Kristallmasse (Eisessig), die bei +17° C. schmilzt und bei 118° C. siedet. Sie besitzt einen stechenden Geruch, schmeckt und reagiert stark sauer, zieht, auf die Haut gebracht, Blasen und mischt sich mit Wasser, Alkohol und Äther in jedem Verhältnis. Ihr Dampf ist brennbar. Sie ist für viele Stoffe ein gutes Lösungsmittel, z. B. für feste Kohlenwasserstoffe, wie Anthracen, für Harze, für Nitroverbindungen und für gewisse Teerfarbstoffe. In der Wärme löst sie ziemlich viel Schwefel und etwas Phosphor. Das spezifische Gewicht der Essigsäure beträgt bei 15,5° C. = 1,056. Beim Verdünnen mit Wasser nimmt das spezifische Gewicht anfangs zu, bei einem Wassergehalte von 20—25 % hat sie ihre größte Dichtigkeit von 1,075 (bei 15,5° C.). Beim weiteren Zusatz von Wasser nimmt das spezifische Gewicht wieder ab und bei 49 % Wassergehalt (1,0607) hat sie etwa dasselbe wie bei 2 % Wassergehalt (1,0604). Die gewöhnliche Essigsäure des Handels enthält 30—35 % Hydrat.

Entsprechend dem Ursprunge unterscheidet man im Handel:

1. Weinessig, welcher aus Wein bereitet wird und den bekannten aromatischen Essiggeruch besitzt;
2. Obstessig, aus Apfel- und Birnenwein dargestellt, enthält neben Essigsäure noch Apfelsäure;
3. Branntweinessig (Spiritusessig), ein Gemisch von Essigsäure und Wasser;
4. Getreide-, Malz- und Bieressig, welcher aus ungehopfter Bierwürze gewonnen wird;
5. Essig aus Zuckerrüben und
6. Holzessig.

Für die Farbenfabrikation kommt gewöhnlich die Holzessigsäure, selten der Branntweinessig in Betracht.

Holzessig. Die Destillationsprodukte des Holzes enthalten unter anderem auch Essigsäure, und zwar beträgt deren Menge 5—10 % vom Gewichte des zur Behandlung kommenden trockenen Holzes. Zur Destillation dienen verschiedene Apparate, z. B. 1,5 bis 10 m lange und 1—2 m weite Retorten, die aus Schmiedeeisen- oder Stahlplatten von 0,6—1 cm Dicke zusammengefügt und mittels eines eisernen Rohres mit dem Kühler, einem im Kühlgefäß in Zickzack- oder Spiralform verlaufenden Rohre, verbunden sind. Zum Auffangen der flüssigen Destillationsprodukte bedient man sich zweier verschiedener Gefäße, und zwar werden in dem einen die leichter flüssigen Öle, und gesondert von diesen, die bei höheren Temperaturen siedenden gesammelt, während in dem zweiten — einem eisernen oder gemauerten Behälter — die spezifisch schwerere

Essigsäure aufgefangen wird. Zwischen 175 und 253° C. beginnen die ersten Destillate, die nur wenig Essigsäure enthalten, überzugehen. Sie bestehen der Hauptsache nach aus Wasser und leichten Ölen und besitzen eine grünliche Färbung. Mit dem Fortschreiten der Destillation nimmt die Menge der leichten Öle zu und die Farbe des Destillates geht allmählich in Rot über. Die Temperatur wird längere Zeit auf etwa 288° C. erhalten und dann bis auf 315° C. gesteigert, wobei dann der Hauptteil der Essigsäure übergeht. Bei 400° C. ist das spezifische Gewicht des Öles und der Essisäure gleich und bei 450° C. hört man mit dem Erhitzen auf. Man erhält etwa 33% Holzkohle, 34,4% rohen Holzessig und 16% ätherische Öle; der Rest ist Gas, das verbrannt wird. Der gesammelte Holzessig stellt eine dunkelrotbraun gefärbte Flüssigkeit von säuerlich rauchartigem Geschmack dar und wird zwecks Gewinnung der konzentrierten Essigsäure einem Reinigungsprozeß unterworfen. Dieser besteht in einer fraktionierten Destillation, durch welche der Holzessig zum größten Teile vom Holzgeist (Methylalkohol) und den teerartigen Bestandteilen getrennt wird. Nach dem Filtrieren wird die Essigsäure in der Regel in ein Salz übergeführt und daraus durch Destillation mit einer stärkeren Säure wieder abgeschieden. Häufig verwendet man hierbei das Kalksalz, welches durch Sättigen des Holzessigs mit Kalk und Abdampfen zur Trockne hergestellt wird. Das trockene Salz (im Handel zuweilen auch Weißkalk genannt) wird geröstet, um die brenzlichen Stoffe zu zerstören und mit Salzsäure in einer Blase mit Helm (aus Kupfer) und einer Kühlvorrichtung (aus Zinn) destilliert. Durch fraktionierte Destillation in einem Kolonnenapparate erhält man dann die reine Essigsäure mit sehr verschiedenem Prozentgehalt. In gleicher Weise kann die bei der Harzdestillation im ersten Vorlauf, dem sogenannten Sauerwasser, enthaltene Essigsäure rein gewonnen werden.

Bei der Herstellung des Branntweinessigs bedient man sich des sogenannten Schnellessigverfahrens, bei welchem man den Branntwein bei einer bestimmten Temperatur in innige Berührung mit der atmosphärischen Luft bringt, um die Oxydation des Alkohols zu Essigsäure in kürzester Zeit und mit geringstem Verluste zu bewerkstelligen. Dies geschieht in Fässern (Essigständer), die mit durchlöchertem doppeltem Boden versehen und von mit Essig angesäuerten, zusammengerollten Buchenhobelspänen beinahe bis zum Rande gefüllt sind. Durch geeignet angebrachte Öffnungen wird für den nötigen Luftzug und den hiervon abhängenden schnellen Oxydationsverlauf gesorgt. Die angesäuerten Späne bleiben in den Fässern etwa 24 Stunden bedeckt stehen, damit sie der Essigdunst vollständig durchdringt. 18—24 cm unter dem oberen Rande der Fässer befindet sich ein hölzerner Siebboden mit zahlreichen Löchern von der Weite eines Gänsekieles. Durch die Löcher werden Bindfaden gezogen, die etwa 3 cm unter dem Boden frei herabhängen, an

ihrem oberen Ende aber mit Knoten versehen sind, vermittels welcher sie in den Bohrlöchern festgehalten werden. Diese Fäden schwellen, wenn der Raum über dem Boden mit Branntwein angefüllt wird, an, verringern dadurch die Öffnungen, saugen den Branntwein auf und lassen ihn am unteren Ende auf die Hobelspäne abtropfen. Durch den Siebboden führen außerdem noch 5—8 Glasröhren, die den Austritt der Luft von unten nach oben vermitteln. Der Ständer wird dann mit einem Deckel geschlossen, der in der Mitte eine kreisrunde Öffnung zum Eingießen des Essiggutes enthält und durch welche die während des Prozesses ihres Sauerstoffes beraubte Luft austreten kann. Im Verlaufe der Essigbildung nimmt die Temperatur im Innern der Fässer soweit zu, daß ein gleichmäßiger Luftzug von unten nach oben stattfindet. Das Essiggut besteht meist aus einem Gemische von Branntwein mit wenig Malzauszug, oder Bier oder Wein. Das aus dem ersten Fasse ausfließende Essiggut kommt in das zweite und fließt von da, wenn es nicht mehr als höchstens 2—3 % Alkohol enthält, als fertiger Essig ab. Neuerdings wird auch das Ozon für die Essigbildung nutzbar gemacht.

Die Essigsäure findet in der Farbenfabrikation hauptsächlich zur Herstellung von essigsauren Salzen, besonders des Bleizuckers und des basischen Bleiacetates, sowie zur Gewinnung des Schweinfurtergrüns und zum Auflösen einzelner basischer Teerfarbstoffe Verwendung.

Zur quantitativen Essigsäurebestimmung ist die maßanalytische Methode allen anderen vorzuziehen, weil das spezifische Gewicht der Essigsäure keinen sicheren Schluß auf ihren Gehalt zuläßt, um so weniger, wenn die essigsauren Flüssigkeiten noch andere Stoffe enthalten, welche sie leichter oder schwerer als reines Wasser machen, wie Extraktstoffe, Weingeist, Holzgeist, Aceton usw. Von der Essigsäurebestimmung ist in dem Kapitel „Acidimetrie" (s. d.) ausführlicher die Rede. Ein bequemer Apparat zur schnellen Bestimmung der Essigsäure ist in dem Acetometer gegeben.

Salpetersäure, HNO_3. Mol.-Gew. 63.

Die reine Salpetersäure ist eine farblose, sauer riechende, an der Luft rauchende Flüssigkeit, deren Volumgewicht 1,52 ist. Sie wird bei —5° C. fest, siedet bei 86° C., zieht Wasser aus der Luft an und färbt sich im Sonnenlichte gelb, weil sich ein Teil in Untersalpetersäure, Wasser und Sauerstoff zerlegt. Sie färbt die Haut, Wolle, Seide und Federn gelb und ist eine stark ätzende Flüssigkeit, die leicht einen Teil ihres Sauerstoffs an oxydierbare Substanzen, wie Phosphor, Schwefel usw. abgibt und viele Metalle auflöst. Die Salpetersäure ist mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar, wobei ihr spezifisches Gewicht abnimmt. Die Säure von 1,42 spezifischem Gewicht wird wohl als eine besondere Verbindung von Salpeter-

säure mit Wasser, als ein Hydrat von der Zusammensetzung $3\,H_2O \cdot 2\,HNO_3$ angesehen. Diese Verbindung ist nicht nur durch einen konstanten Siedepunkt, sondern auch durch ihre Unveränderlichkeit beim Kochen und im Sonnenlichte ausgezeichnet. Wird eine mit vielem Wasser verdünnte Salpetersäure destilliert, so geht anfangs reines Wasser über unter beständiger Erhöhung des Siedepunktes, bis dieser bei 123° C. konstant wird und eine Säure von obiger Zusammensetzung und 1,42 spezifischem Gewicht überdestilliert.

Organische Stoffe werden ebensowohl von konzentrierter als von verdünnter Salpetersäure angegriffen, gewisse organische Farbstoffe, z. B. Indigolösung, entfärbt. Auch hier äußert sich vorzugsweise die kräftig oxydierende Wirkung der Salpetersäure. Zuweilen aber werden die organischen Stoffe nur in der Weise zersetzt, daß ein Teil des Wasserstoffs in Form von Wasser austritt, während an seine Stelle die durch teilweise Zersetzung der Salpetersäure gebildete Atomgruppe NO_2 in die Verbindung eintritt. Derartig veränderte organische Substanzen heißen nitrierte oder Nitroverbindungen und werden bei der Farblackfabrikation näher besprochen werden. Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf organische Substanzen tritt beträchtliche Erhitzung auf, die sich mitunter bis zur Entzündung steigern kann, weshalb man die Nitrierung stets unter Abkühlung durch Eis vornimmt.

Ein sehr eigentümliches Verhalten zeigt die Salpetersäure gegen Eisenvitriollösung. Werden salpetersaure Salze oder freie Salpetersäure mit konzentrierter Schwefelsäure vermischt und hierauf eine konzentrierte Eisenvitriollösung vorsichtig zugefügt, derartig, daß sich die beiden Flüssigkeiten nicht vermischen, sondern übereinander geschichtet sind, so tritt an der Berührungsstelle beider Flüssigkeitsschichten eine farbige Zone auf, welche, je nach der Menge der vorhandenen Salpetersäure, rötlich, violett bis schwarzbraun erscheint. Dieses charakteristische Verhalten wird in der qualitativen Analyse zum Nachweis der Salpetersäure, bzw. ihrer Salze benützt.

Unter dem Namen rote rauchende Salpetersäure kommt eine dunkelrote, undurchsichtige Flüssigkeit in den Handel, welche an der Luft dicke, rote Dämpfe entwickelt und als eine gesättigte Lösung von N_2O_4, Stickstofftetroxyd, in Salpetersäure anzusehen ist. Diese Säure findet als energisches Oxydationsmittel gleichfalls häufige Anwendung.

Darstellung.

Die Salpetersäure wird im großen durch Zersetzung von Natriumsalpeter mittels Schwefelsäure nach der Gleichung:

$$NaNO_3 + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HNO_3$$

oder bei höherer Temperatur:

$$2\,NaNO_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2\,HNO_3$$

gewonnen. Als Zersetzungsapparate werden in neuerer Zeit fast ausschließlich liegende gußeiserne Zylinder angewendet, die so in einem Ofen eingemauert sind, daß ihre ganze Mantelfläche möglichst gleichmäßig von den Feuerungsgasen bestrichen wird. Die Vorderseite des Zylinders hat eine Öffnung zur Beschickung mit Natronsalpeter, und ein Trichterrohr aus Ton, durch welches die Schwefelsäure eingegossen wird. Die Beschickungsöffnung wird, während der Apparat in Tätigkeit ist, mit einer Chamotteplatte vermauert. Die Rückseite des Zylinders trägt eine mit Lehm ausgefütterte eiserne Röhre, die durch ein starkes Glasrohr die Salpetersäuredämpfe in ein System von Tongefäßen leitet. Die Tonflaschen (Tourills, Bombonnes) sind durch Knierohre oder Kühlschlangen (ebenfalls aus Ton) untereinander verbunden, von denen das letzte in einen turmartigen Apparat (Absorptionsturm) mündet, welcher in seinem Innern eine größere Anzahl horizontal angeordneter Tonplatten (auch Kugeln oder Schüsseln) enthält, über welche beständig in sehr dünnem Strahle Wasser rieselt. Das Wasser tritt allmählich in vorwärtsschreitender Richtung von Flasche zu Flasche, dabei die ihm entgegenkommenden Salpetersäuredämpfe absorbierend, derartig, daß schließlich die dem Ofen zunächst befindliche Flasche die stärkste Salpetersäure enthält. Diese Flaschen können einzeln unter hydraulischem Druck von Zeit zu Zeit entleert werden. Die so gewonnene Salpetersäure ist gewöhnlich durch Stickstofftetroxyd gelb oder rot gefärbt und muß, wenn man eine farblose Säure erhalten will, der sogenannten Bleiche unterworfen werden, welche Behandlung darin besteht, daß man die gefärbte Säure so lange in Tongefäßen oder Tonschlangen erhitzt, als noch rote Dämpfe von Untersalpetersäure entweichen. Oder es wird in die Säure heiße Luft bis zur Entfärbung eingeblasen, neuerdings auch den destillierenden Dämpfen Luft unter Druck zugeführt. Hierbei wird zugleich die stets vorhandene Salzsäure als Chlor verflüchtigt.

Die rote rauchende Salpetersäure wird erhalten, wenn man auf 2 Mol. Natronsalpeter 1 Mol. Schwefelsäure einwirken läßt. Beim Erhitzen der Mischung geht zuerst farblose Salpetersäure über, so lange, als noch freie Schwefelsäure vorhanden ist. Nach vollständiger Umsetzung verbleibt im Zylinder ein Gemenge von Natriumbisulfat und Salpeter (das 2. Mol.). Wird nun dieser Rückstand auf eine höhere Temperatur erhitzt, so entsteht neutrales Natriumsulfat und Salpetersäure, die aber sofort in Untersalpetersäure, Sauerstoff und Wasser gespalten wird. Die roten Dämpfe der ersteren lösen sich in der überdestillierten Salpetersäure und bilden so die rote rauchende Salpetersäure.

Neuerdings wird nach dem der Badischen Anilin- und Sodafabrik patentierten Verfahren Salpetersäure aus dem Stickstoff der Luft gewonnen. Man leitet Luft in schraubenförmiger Bewegung um besonders lange elektrische Lichtbogen, wobei sich zunächst Stickoxyd

bildet, das sich beim Abkühlen infolge des überschüssig vorhandenen Sauerstoffs zu NO_2 oxydiert. Die heißen nitrosen Dämpfe werden zur Heizung von Dampfkesseln verwendet, wobei sie abkühlen, und dann mit Wasser durch Rieseltürme geschickt, wobei sie Salpetersäure ergeben[1].

Salzsäure, Chlorwasserstoffsäure (Chlorwasserstoff), HCl.
Mol.-Gew. 36,5.

Die Salzsäure des Handels ist eine Auflösung von Chlorwasserstoffgas in Wasser. Sie stellt in reinem Zustande eine farblose, an der Luft rauchende, stechend riechende und sehr sauer schmeckende Flüssigkeit dar, welche stark ätzend wirkt und die meisten Metalle angreift und löst. Die rohe Salzsäure des Handels ist gewöhnlich durch Eisenchlorid mehr oder weniger gelb gefärbt und enthält außerdem noch kleine Mengen von Chlornatrium, Natriumsulfat, Selen und Arsen. Die in der Kälte gesättigte Auflösung des Chlorwasserstoffgases im Wasser zeigt das Volumgewicht 1,21, bei Erwärmung entweicht jedoch wieder reichlich Chlorwasserstoffgas. Da es nicht möglich ist, bei der technischen Herstellung der Salzsäure eine Erwärmung der Flüssigkeiten zu umgehen, so gelingt die Sättigung niemals bis zu dem vorhin angegebenen Grade und man erhält vielmehr gewöhnlich eine Flüssigkeit, welche höchstens das Volumgewicht 1,17 (= 21° Bé) zeigt, häufiger jedoch nur eine solche von 1,152 Volumgewicht (= 19° Bé). Beim Erhitzen der Salzsäure steigt ihr Siedepunkt, bis er bei 110° C. konstant bleibt. Bei dieser Temperatur destilliert eine Säure über, die nur noch ein Volumgewicht von 1,10 hat, in 100 Teilen 20,2 Teile Chlorwasserstoffgas enthält und als eine Verbindung von 1 Mol. Chlorwasserstoff mit 8 Mol. Wasser, $HCl + 8\,H_2O$, aufgefaßt werden kann. Diese Säure raucht nicht mehr an der Luft.

Die reine Verbindung des Chlors mit Wasserstoff, Chlorwasserstoff, ist ein farbloses Gas, das an der Luft dicke, weiße, stechend riechende, unatembare Nebel verbreitet. Das Gas wirkt auf die Atmungsorgane sehr nachteilig ein, verursacht auf der Haut Jucken und Entzündung und unterhält, weil nicht brennbar, auch das Verbrennen der Körper nicht. Es rötet blaues Lackmuspapier sehr energisch und zeichnet sich durch eine außerordentliche Löslichkeit in Wasser aus. 1 Volumen Wasser löst bei 0° C. nahezu 406 Volumina Chlorwasserstoffgas auf. Diese große Löslichkeit in Wasser erklärt auch die starke Nebelbildung des Gases an der Luft, denn da die letztere stets Wasserdampf enthält, so vereinigt sich das Chlorwasserstoffgas mit diesem zu einer weniger flüchtigen Verbindung, die sich zu den erwähnten Nebeln (Bläschendampf) verdichtet. In vollkommen trockener Luft bildet das Chlorwasserstoffgas keine Nebel.

---

[1] Schönherr, Zeitschr. f. angew. Chemie 1908, S. 1633 ff.

Die wässerige Salzsäure wird im großen fabrikmäßig und zwar vorzugsweise als Nebenprodukt bei der Darstellung der Soda aus Kochsalz gewonnen (s. d.). Durch Destillieren der rohen arsenfreien Salzsäure wird die chemisch reine erhalten.

Neuerdings hat man Salzsäure auch aus elektrolytisch gewonnenem Chlor hergestellt, welches mit Wasserdampf über dunkelrotglühende Kohlen geleitet wird, wodurch unter Entbindung von Kohlenoxyd und Kohlensäure die Vereinigung zu HCl stattfindet, und wobei ein sehr reines Produkt von vornherein gewonnen wird. Das geschilderte Verfahren der Herstellung von Salzsäure aus Kochsalz ist natürlich nur wirtschaftlich als Nebenproduktion des Leblanc-Sodaprozesses.

Schwefelsäure, Vitriolöl, H_2SO_4. Mol.-Gew. 98.

Da die Schwefelsäure, als die wichtigste Säure überhaupt, auch in der Farbenfabrikation eine sehr verbreitete Anwendung findet, so seien ihre Eigenschaften hier etwas ausführlicher behandelt.

Im höchst konzentrierten Zustande bildet die reine Schwefelsäure eine dickflüssige, ölartige, vollkommen farblose Flüssigkeit vom spezifischen Gewichte 1,8384 (66° Bé). Die Handelsware erscheint gewöhnlich durch mechanische Verunreinigungen, wie Staub, Kohlenteilchen usw., mehr oder weniger bräunlich gefärbt. Die Schwefelsäure übt auf organische Stoffe, tierische sowohl wie pflanzliche, eine rasch zerstörende Wirkung aus und ist daher mit der größten Vorsicht zu behandeln. Eine hervorragende Eigenschaft der Schwefelsäure ist ihre Neigung, Wasser zu absorbieren. So entzieht sie der atmosphärischen Luft ihren Wasserdampf, den sie in sich aufnimmt und dadurch in ihrer Konzentration und Wirkung allmählich schwächer wird. In dem Maße, wie ihr Wassergehalt durch Absorption der atmosphärischen Feuchtigkeit steigt, nimmt natürlich auch ihre Fähigkeit, Wasser anzuziehen, ab, bis diese schließlich ganz aufhört. Die Handelsware ist daher niemals ganz rein, sondern enthält stets mehr oder weniger Wasser, mit welchem Umstande bei der Verwendung in der Technik in den meisten Fällen gerechnet werden muß. Die in der Farbenfabrikation oft zu bemerkenden abweichenden Resultate, die sich hauptsächlich in einer geringeren Tiefe des Farbentones äußern, sind gewöhnlich da, wo Schwefelsäure verwendet wird (Berlinerblau, Zinkgelb, Chromgelb usw.), auf deren leicht veränderliche Konzentration zurückzuführen, worauf hier ganz besonders hingewiesen sei.

In der Wärme läßt sich die Schwefelsäure in Dampf verwandeln, d. h. sie ist destillierbar, da aber ihr Siedepunkt sehr hoch — bei 338° C. — liegt, so erleidet die Säure bei der Destillation stets eine teilweise Zersetzung, indem Schwefelsäureanhydrid entweicht und eine Säure von höchstens 98,7 % überdestilliert. Unter 0° C. abgekühlt, erstarrt die Schwefelsäure und bildet dann oft regelmäßige

sechsseitige Prismen. Wird die im Handel vorkommende und, wie bemerkt, meist etwas wasserhaltige Schwefelsäure unter 0° C. abgekühlt, so bilden sich Kristalle der reinen Säure, die dann erst wieder bei + 10,5° C. schmelzen. Einmal geschmolzen, bleibt sie auch unter 0° C. flüssig, erstarrt aber sogleich wieder, wenn etwas kristallisierte Säure in die abgekühlte Flüssigkeit gebracht wird, wobei die Temperatur auf + 10,5° C. steigt.

Mit Wasser vermischt sich die Schwefelsäure in jedem Verhältnis, entbindet dabei aber stets eine größere oder geringere Menge von Wärme, je nach Konzentration der Säure. Beim Vermischen der stärksten Säure mit Wasser kann die Erhitzung bis zum Aufkochen und Umherspritzen der Flüssigkeit steigen, besonders dann, wenn man unterläßt, durch Umrühren der Mischung für eine gleichmäßige und rasche Verteilung zu sorgen (s. auch S. 34). Beim Verdünnen der Schwefelsäure tritt jedoch noch eine andere auffallende Eigentümlichkeit auf. Das Volumen solcher Gemische ist nämlich nicht gleich der Summe der Volumina der Mischbestandteile, sondern etwas kleiner; es findet dabei Kontraktion statt, die, wenn man genau gleiche Raumteile Schwefelsäure und Wasser mengt und das Gemisch auf die ursprüngliche Temperatur sich abkühlen läßt, 29 Tausendstel beträgt, oder mit anderen Worten ausgedrückt: 50 ccm Schwefelsäure und 50 ccm Wasser von 15,5° C. geben, nach der Mischung auf dieselbe Temperatur abgekühlt, nicht 100 ccm verdünnter Säure, sondern 97,1 ccm. Dieser bemerkenswerte Umstand, unter Berücksichtigung noch anderer Erscheinungen, legt die Vermutung nahe, daß die Schwefelsäure sich nicht allein mit Wasser einfach mechanisch vermische, sondern auch mit bestimmten Mengen Wassers eine chemische Vereinigung eingehe, worauf ja auch schon die Erwärmung hindeutet. Mischt man z. B. Säure und Wasser im Verhältnisse ihrer Molekulargewichte, d. h. 98 Teile Schwefelsäure mit 18 Teilen Wasser, so entsteht eine Säure, die ein Volumgewicht von 1,78 zeigt und bei + 4° C. kristallisiert. Selbst wenn man, gestützt auf noch andere ähnliche Erscheinungen, eine chemische Bindung des Wassers mit der Schwefelsäure annehmen könnte, so ist diese Verbindung jedenfalls eine nur sehr lose, etwa wie diejenige des Kristallwassers bei den Salzen; denn erhitzt man solche Säuren mit höherem Wassergehalte, so geht zuerst nur Wasser mit wenig Schwefelsäure über, aber der Siedepunkt steigt fortwährend, bis der Rückstand in der Retorte die Konzentration von 98,5 % erreicht hat, dann erst geht bei der konstant bleibenden Temperatur, 338° C., nur Säure von der angegebenen Stärke über. Aus diesem Verhalten der Schwefelsäure geht hervor, daß beim Vermischen mit Wasser der Siedepunkt des Gemisches im Verhältnisse der Wassermenge sinkt und das Volumgewicht der verdünnten Säure sich vermindert. Man kann daher aus dem Volumgewicht verdünnter Schwefelsäure (vgl. die besondere Tabelle) ihren Gehalt an reiner Säure genau bestimmen.

Da die Schwefelsäure eine der stärksten Säuren ist, so rötet sie selbst bei sehr großen Verdünnungen (1 : 1000) blaues Lackmuspapier noch sehr deutlich und treibt infolge ihres hohen Siedepunktes die meisten anderen Säuren aus ihren Verbindungen aus, weshalb sie sehr oft zur Darstellung der übrigen Säuren verwendet wird.

Durch starke galvanische Ströme scheint die konzentrierte Schwefelsäure vollständig zerlegt zu werden. Naszierender (d. h. freiwerdender) Wasserstoff reduziert die Schwefelsäure zu Schwefelwasserstoff.

Die zerstörende Wirkung der Schwefelsäure auf organische Verbindungen ist auf ihre schon erwähnte Neigung, Wasser zu absorbieren, zurückzuführen, und zwar muß angenommen werden, daß, da die meisten organischen Stoffe zu ihren Bestandteilen Wasserstoff und Sauerstoff zählen, die Schwefelsäure diese als Wasser aufnimmt, wodurch entweder der Kohlenstoff zum größten Teile als solcher ausgeschieden wird, oder kohlenstoffreiche Verbindungen von mehr oder weniger schwarzbrauner Färbung entstehen. Auf diese Weise erklärt sich sowohl das Schwarzwerden von Holz, Kork usw. bei der Berührung mit konzentrierter Schwefelsäure, als auch die dunklere Färbung, welche die Säure selbst durch mechanische, zufällige Verunreinigungen organischen Ursprungs annimmt.

Darstellung der Schwefelsäure.

Man unterscheidet in der Technik drei Sorten von Schwefelsäure, nämlich:

1. Die gewöhnliche Schwefelsäure, auch englische genannt;
2. die rauchende oder Nordhäuser Schwefelsäure (Oleum, Nordhäuser Vitriolöl) und
3. das Schwefelsäureanhydrid oder das feste Vitriolöl (Pyroschwefelsäure).

Die gewöhnliche oder englische[1] Schwefelsäure wird gegenwärtig in ungeheuren Quantitäten durch Verbrennen von Eisenkies (Pyrit) und Oxydieren der entstandenen schwefligen Säure in sogenannten Bleikammern gewonnen. Ihre Herstellung gehört dem Gebiete der chemischen Großindustrie an und kann wegen der ziemlich umständlichen Einzelheiten hier nur in den Hauptzügen beschrieben werden.

Nach G. Lunge beruht die Bildung der Schwefelsäure in den Bleikammern der Hauptsache nach auf der intermediären Bildung von Nitrosylschwefelsäure, die aus Schwefeldioxyd, Sauerstoff und salpetriger Säure nach der Gleichung:

$$2\,SO_2 + N_2O_3 + O_2 + H_2O = 2\,SO_2.OH.ONO$$

[1] So genannt, weil sie angeblich zuerst in England fabrikmäßig hergestellt wurde.

zusammentritt und gleich darauf, indem sie auf überschüssiges Wasser (Wasserdampf) trifft, in Schwefelsäure und Stickstofftrioxyd zerlegt wird:

$$2\,SO_2.OH\cdot ONO + H_2O = 2\,H_2SO_4 + N_2O_3,$$

welch letzteres mit Wasser von neuem salpetrige Säure bildet und den Vorgang von vorn beginnen läßt.

Die Oxydation der schwefligen Säure zu Schwefelsäure erfolgt in großen Räumen, welche bis zu 4,5 m Höhe, 30—32 m Länge und eine Breite bis zu 10 m haben. Die Wände dieser Räume bestehen aus gewalztem Blei (Bleiblech), das in den einzelnen Teilen mittels Knallgasgebläse zusammengelötet wird. Diese sogenannten Bleikammern, von denen gewöhnlich je drei miteinander in Verbindung stehen, ruhen auf einem starken Holzgerüste, das, mit einem Dache versehen, nach allen Seiten mit Brettern verschalt und so eingerichtet ist, daß Gänge um die Bleikammern führen. Nur die Decken und die Seitenwände sind mit Blei belegt, unten hängen die Kammern, wie offene Glocken, in flachen Behältern. Am Ende des Kammersystems befindet sich ein hoher Schornstein, welcher die Aufgabe hat, den nötigen Luftzug zu unterhalten. In die Bleikammern wird schweflige Säure (SO_2) und gleichzeitig Wasserdampf, atmosphärische Luft und Salpetersäure eingeleitet. Die schweflige Säure wird durch Verbrennen von Schwefel oder in neuerer Zeit fast ausschließlich durch Rösten von Eisen- oder Kupferkiesen in besonderen Öfen gewonnen. Die letzteren sind so eingerichtet, daß sich der Zug genau regeln und damit eine beliebige Zufuhr von überschüssigem Sauerstoff bewerkstelligen läßt. Der Wasserdampf wird vermittels eines Dampfapparates erzeugt und die Salpetersäure entweder direkt als solche eingeleitet, oder man erhält sie, indem man Natronsalpeter in Pfannen durch Schwefelsäure zerlegt, die durch das Feuer des Röst- oder Verbrennungsofens erhitzt werden. Die letztere Methode wird nur noch selten angewendet.

Mit den Kammern stehen zwei turmartige Vorrichtungen in Verbindung, von denen die eine, der sogenannte Glover-Turm, den Zweck hat, die unten in ihn eintretenden Schwefeldioxydgase durch Abkühlung zu konzentrieren und dann im Laufe ihrer aufsteigenden Bewegung mit Salpetersäure zu sättigen, während die zweite Vorrichtung, der sogenannte Gay-Lussac-Turm (neuere Bauweisen der Türme von Lunge-Rohrmann und Guttmann), dazu dient, die aus den Kammern kommenden gasförmigen Stickstoffverbindungen wieder zu gewinnen. Dies geschieht dadurch, daß die genannten Gase in dem mit Koksstücken gefüllten Gay-Lussac-Turme langsam herabrieselnder Schwefelsäure begegnen, welche die Stickstoffverbindungen absorbiert und den Turm als salpetersäurehaltige Schwefelsäure oder Nitrose an seinem unteren Ende verläßt. Die Nitrose dient unter Zusatz von Salpetersäure zur Beschickung des Glover-Turmes, den sie, durch die Schwefelsäure denitriert,

als reine Schwefelsäure verläßt. Das Denitrieren der Nitrose hat, wie vorhin bemerkt, den Zweck, die nitrosen Verbindungen wieder in den Kammerprozeß einzuführen.

Die in den Kammern entstandene Schwefelsäure schlägt sich am Boden nieder, sie hat ein spezifisches Gewicht von 1,85 und enthält höchstens 64 % des reinen Hydrats H_2SO_4. Zwecks Konzentration gelangt diese sogenannte Kammersäure in ein System von Bleipfannen, wo sie so weit abgedampft wird, bis sie ein spezifisches Gewicht von 1,75 zeigt, in welchem Zustande sie 77 % reine Säure enthält. Über diesen Gehalt hinaus kann die Konzentration in bleiernen Gefäßen nicht fortgesetzt werden, weil das Blei nunmehr beträchtlich angegriffen werden würde. Man nimmt daher die weitere Konzentration in Glas- oder Platingefäßen vor, was bis zu einem spezifischen Gewichte von 1,84 (= 66° Bé), das die gewöhnliche Säure des Handels zeigt, gelingt.

Um chemisch reine Schwefelsäure darzustellen, muß die arsenfreie Säure des Handels in Retorten aus Glas oder Platin destilliert werden.

Die rauchende oder Nordhäuser Schwefelsäure kann als eine Auflösung von Schwefelsäureanhydrid (SO_3) in Schwefelsäure betrachtet werden und wird dargestellt, indem man Eisenvitriol ($FeSO_4 + 7\,H_2O$) erhitzt. Dieser verliert beim mäßigen Erhitzen zuerst sein Kristallwasser, wird dann bei gesteigerter Temperatur unter Aufnahme von Sauerstoff in schwefelsaures Eisenoxyd, und dieses dann durch Glühen in Eisenoxyd, Schwefelsäurehydrat und Schwefelsäureanhydrid zerlegt, das sich in dem überdestillierenden Schwefelsäurehydrat auflöst. Das Erhitzen geschieht in tönernen Retorten, welche reihenweise in einem Ofen so eingelassen sind, daß ihre halsartige Mündung aus der Wand des Ofens nach außen hervorragt. Das in den Retorten zurückbleibende Eisenoxyd ist im Handel als Caput mortuum (Totenkopf) oder Colcothar bekannt. Diese Nordhäuser Schwefelsäure ist demnach keine besondere chemische Verbindung, sondern Schwefelsäurehydrat, das größere oder geringere Mengen von Schwefelsäureanhydrid gelöst enthält. Sie kommt im Handel als eine gelblich bis braun gefärbte ölartige Flüssigkeit vor, welche ein spezifisches Gewicht von 1,86—1,90 besitzt, an der Luft raucht, begierig atmosphärsiche Feuchtigkeit anzieht und sich mit Wasser unter Zischen mischt. Ihre Verwendung ist heute eine nur noch sehr beschränkte.

Festes Vitriolöl kommt in neuerer Zeit als Pyroschwefelsäure, $H_2S_2O_7$, in den Handel und bildet sich durch Auflösen von 1 Mol. Schwefelsäureanhydrid in 1 Mol. Schwefelsäure: $SO_3 + H_2SO_4 = H_2S_2O_7$.

Man erhält nach F. Fischer[1] das Schwefelsäureanhydrid ent-

[1] Handbuch der chem. Technologie.

weder durch Erhitzen des vollkommen entwässerten Ferrisulfates oder durch Erwärmen starker rauchender Schwefelsäure, oder nach Winkler auf synthetischem Wege, indem man Schwefelsäure in der Glühhitze in schweflige Säure, Sauerstoff und Wasser zerlegt, letzteres zunächst durch konzentrierte Schwefelsäure zurückhält und das Gemenge von schwefliger Säure und Sauerstoff über glühenden platinierten Asbest führt, wo es in Trioxyd (Anhydrit) verwandelt wird: $SO_2 + O = SO_3$. Auf diesem Winklerschen Kontaktverfahren basiert eine völlige Umwandlung der Schwefelsäurefabrikation.

Das wirkliche Schwefelsäureanhydrid, SO_3, ist bei gewöhnlicher Temperatur eine farblose Flüssigkeit, die unterhalb + 16° C. zu asbestähnlich verfilzten Nadeln erstarrt und bei 46—47° C. siedet. Das im Handel vorkommende sogenannte Anhydrid, welches in Blechdosen zu 60 kg versandt wird, besteht aus 98 % Anhydrid und 2 % H_2SO_4.

Auf den Organismus wirkt das Schwefelsäureanhydrid stark ätzend und giftig.

Oxalsäure, Kleesäure (fälschlich Zuckersäure), $H_2C_2O_4 + 2 H_2O$.
Mol.-Gew. 129.

Oxalsäure kristallisiert aus Wasser in farblosen, durchsichtigen, kleinen monoklinen Säulen mit 2 Mol. Kristallwasser, das beim Erwärmen auf 100° C. wieder entweicht. Die Kristalle verwittern nach längerer Zeit an der Luft und zerfallen dabei zu Pulver. Oxalsäure löst sich in 9 Teilen kaltem Wasser, leichter in kochendem. Die Lösung besitzt einen stark ausgeprägt sauren Geschmack und ist sehr giftig.

Die Oxalsäure ist ein Bestandteil mancher Pflanzen und wird fabrikmäßig jetzt wohl ausschließlich durch Schmelzen von Sägespänen mit Ätzkali hergestellt. Die erhaltene Schmelze wird mit Wasser ausgelaugt, die Lösung mit Kalkmilch gekocht und das entstandene Calciumoxalat mit überschüssiger Schwefelsäure zersetzt. Die Lösung, welche neben Oxalsäure Schwefelsäure und Calciumsulfat (Gips) enthält, wird auf 15° Bé konzentriert, worauf sich nach einigem Stehen der Gips ausscheidet. Nach dessen Entfernung dampft man weiter auf 30° Bé ein und läßt nach dem Erkalten die Oxalsäure auskristallisieren. Die rohe Säure wird durch Umkristallisieren gereinigt.

Tannin, Gerbsäure, Galläpfelgerbsäure, Digallussäure, $C_{14}H_{11}O_9$.
Mol.-Gew. 322.

Die Verbindung, deren chemische Natur noch nicht genau ermittelt ist, bildet eine amorphe, fast farblose bis leicht bräunlich gefärbte, ungemein leichte Masse, die sich leicht in Wasser, jedoch

nur wenig in reinem Äther löst. Die wässerigen Lösungen besitzen einen herben, zusammenziehenden, jedoch nicht bitteren Geschmack, röten Lackmuspapier und schimmeln an der Luft leicht. Tannin zeigt nur äußerst schwach saure Eigenschaften. Seine Lösung gibt mit Eisenoxydsalzen einen feinen, schwarzblauen Niederschlag (Tinte) und bildet mit Brechweinstein, Bleizucker, Eiweiß und namentlich mit Leim in Wasser unlösliche Verbindungen. Durch Kochsalz und viele andere Salze wird Tannin aus seinen Lösungen unverändert ausgefällt. Tannin bildet mit den meisten sogenannten basischen Teerfarbstoffen mehr oder weniger wasserechte Niederschläge, weshalb es in der Farblackfabrikation eine häufige Anwendung findet.

Tannin, der wirksamste Bestandteil aller Gerbmaterialien, ist namentlich in den Galläpfeln und im Sumach enthalten. Zur Herstellung werden die gepulverten Galläpfel zuerst dem Diffusionsprozeß unterworfen und dann mit alkoholhaltigem Äther ausgezogen und die filtrierte Lösung mit wenig Wasser versetzt. Dabei geht die Gerbsäure in das Wasser über, während die Verunreinigungen größtenteils im Äther zurückbleiben. Aus der wässerigen Lösung kann das Tannin durch Fällen mit Kochsalz weiter gereinigt werden, oder als Destillationsrückstand aus der Alkohol-Ätherlösung. Je nach den angewendeten Extraktionsmitteln unterscheidet man Wasser-, Alkohol- oder Äthertannin (Schaumtannin).

Untersuchung der Säuren.

Obgleich man in der Farbenfabrikation selten in die Lage kommen dürfte, ganz reine Säuren verwenden zu müssen, und im allgemeinen die fremden Beimischungen und gewöhnlichen Verunreinigungen der technischen Säuren die bei der Herstellung der Farben stattfindenden Umsetzungen und Resultate gar nicht oder in kaum nennenswertem Maße beeinflussen, seien hier doch einige Hinweise zur qualitativen Untersuchung der Säuren gegeben. Von der wichtigeren quantitativen Bestimmung derselben, die am bequemsten auf acidimetrischem Wege erfolgt, wird später in dem Artikel über Acidimetrie die Rede sein.

1. Schwefelsäure.

Bestimmung des Bleies. Das Metall kann nur als Sulfat vorhanden sein. Man verdünnt die Säure, wenn sie konzentriert ist, mit dem gleichen Volumen Wasser und dem doppelten Volumen Alkohol und läßt einige Zeit ruhig stehen. Es bildet sich erst eine weißliche Trübung, die sich später zu einem Niederschlage von $PbSO_4$ verdichtet. Man kann den Niederschlag auf einem Filter sammeln, mit verdünntem Alkohol auswaschen, in einem Porzellantiegel glühen und den Rückstand wägen. 1 g $PbSO_4$ = 0,68317 g Pb.

Bestimmung des Eisens. Man setzt zu der zu untersuchenden Schwefelsäure einen Tropfen Salpetersäure, kocht, verdünnt mit wenig Wasser, läßt erkalten und fügt Rhodankaliumlösung zu. Entsteht eine rote Färbung, so deutet diese auf die Gegenwart von Eisen.

Bestimmung des Arsens. In die mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnte Säure leitet man einige Zeit Schwefeldioxydgas (schweflige Säure, um Arsensäure zu reduzieren) ein, verjagt die überschüssige schweflige Säure durch Kohlendioxyd (Kohlensäure CO_2) und fällt unter mäßigem Erwärmen das Arsen (nebst den übrigen in saurer Lösung fällbaren Metallen) durch mehrstündiges Einleiten von Schwefelwasserstoff.

Der Nachweis kleiner Mengen Stickstoffsäure wird mittels Diphenylaminlösung erbracht. Zu diesem Zwecke löst man etwas Diphenylamin in etwa der 100fachen Menge chemisch reiner Schwefelsäure, gießt von der mit einem Zehntel ihres Volumens verdünnten zu untersuchenden Schwefelsäure in ein Reagenzglas und fügt nun vorsichtig einen geringen Teil der schwefelsauren Diphenylaminlösung so zu, daß sich die Flüssigkeiten nicht mischen. Die kleinsten Spuren von Stickstoffsäuren lassen sich durch Auftreten einer prachtvoll blauen Färbung in der Berührungsschicht beider Flüssigkeiten erkennen.

2. Salpetersäure.

Nachweis von Chlor. Man neutralisiert mit chlorfreier Soda und fügt zu der Flüssigkeit einige Tropfen Silbernitrat: weißer Niederschlag zeigt Chlor an.

Nachweis von Schwefelsäure. Man neutralisiert beinahe vollständig mit Soda und fällt mit Chlorbaryum.

Nachweis von Eisen. Man übersättigt kochend heiß mit Ammoniaklösung. Der entstandene flockige Niederschlag von Eisenoxydhydrat kann nach dem Filtrieren, Auswaschen und Glühen als Eisenoxyd, Fe_2O_3, gewogen werden.

3. Salzsäure.

Der Nachweis der Schwefelsäure geschieht (nach dem Neutralisieren des größten Teils der Salzsäure) mittels Chlorbaryum. Freies Chlor wird mit Kaliumjodidstärkekleister erkannt, Eisenchlorid durch Schwefelammonium, Arsen mit Hilfe des Marshschen Apparates, oder an der Schwärzung eines blanken Kupferstreifens, oder an der Entstehung eines braunen, voluminösen Niederschlages auf Zusatz von Zinnchlorür (Zinnsalzlösung).

Zweiter Teil.

Die Fabrikation der künstlichen Mineralfarben.

Weiße Mineralfarben.

Es ist eine verhältnismäßig nur beschränkte Anzahl weißer Mineralfarben, welche sich in der Technik einer weiter verbreiteten Anwendung erfreuen. Die wichtigsten Repräsentanten dieser Gruppe sind:

1. Blanc fixe, auch Permanent-, Baryt- oder Echtweiß genannt;
2. Zinkweiß (Zinkoxyd, Zinkblumen, Schneeweiß, Blütenweiß usw.);
3. Bleiweiß (Kremserweiß, Schieferweiß, Berlinerweiß, Silberweiß usw.);
4. Lithopone.

Letztere hat sich in neuester Zeit als Ersatz für Bleiweiß einen derartig bevorzugten Platz am Markt erobert, daß seine Darstellung von einer Reihe bedeutender Sonderfabriken ausgeführt wird.

I. Fabrikmäßige Herstellung von Blanc fixe.

Blanc fixe ist seiner chemischen Zusammensetzung nach reines schwefelsaures Baryum (Baryumsulfat) und entspricht der chemischen Formel $BaSO_4$. Es wird fabrikmäßig durch Fällen einer Chlorbaryumlösung mit Schwefelsäure oder entsprechend billigen schwefelsauren Salzen, wie Glaubersalz, Bittersalz (Magnesiumsulfat) usw., gewonnen.

Zur Darstellung des Chlorbaryums, das für die Fabrikation von Blanc fixe also zuerst in Betracht kommt, stehen zwei Mineralien als Ausgangsmaterial zur Verfügung, und zwar in erster Linie der natürlich vorkommende schwefelsaure Baryt, im Handel unter dem Namen Schwerspat oder Barytspat bekannt, und das kohlensaure Baryum (Witherit), ein ebenfalls in der Natur ziemlich verbreitetes Mineral, das seines billigen Preises halber und infolge seiner verhältnismäßig leichten Zersetzbarkeit mittels Salzsäure (Chlorwasserstoffsäure) manche Vorzüge gegenüber dem bei weitem schwieriger zu bearbeitenden Schwerspat bietet.

Um den Schwerspat, der bekanntlich eine der schwierigst zerlegbaren Verbindungen ist, die wir überhaupt kennen, in die lösliche Form überzuführen, müssen wir ihn vorerst einer umständlichen und zeitraubenden Behandlung unterwerfen. Diese besteht darin, daß der möglichst fein pulverisierte Schwerspat einer Behandlung mit kohlenstoffreichen Materialien unterzogen wird, wobei der Kohlenstoff eine Verbindung mit dem Sauerstoffe des Spates eingeht und

diesen selbst zu Schwefelbaryum reduziert, das nunmehr von der Chlorwasserstoffsäure zersetzt werden kann.

Der chemische Vorgang, welcher bei der Reduktion des Schwerspates zu Schwefelbaryum stattfindet, läßt sich durch folgende einfache chemische Gleichung veranschaulichen:

$BaSO_4$	+	$4\,C$	=	BaS	+	$4\,CO$
Schwerspat		Kohlenstoff		Schwefelbaryum		Kohlenoxyd,

welches letztere als gasförmiger Körper entweicht.

Bei der nun folgenden Behandlung des Schwefelbaryums mit Salzsäure entsteht neben Chlorbaryum gasförmiger Schwefelwasserstoff und zwar in so bedeutenden Mengen, daß seine geeignete Entfernung mitunter auf die größten Schwierigkeiten stößt. In diesem Umstande liegt der Hauptnachteil der Darstellungsweise des Chlorbaryums aus natürlichem Baryumsulfat gegenüber derjenigen mit Witherit als Ausgangsmaterial.

Die Zerlegung des Schwefelbaryums mittels Chlorwasserstoffsäure in Chlorbaryum und Schwefelwasserstoff geht nach der folgenden leichtverständlichen Gleichung vor sich:

BaS	+	$2\,HCl$	=	$BaCl_2$	+	H_2S
Schwefelbaryum		Salzsäure		Chlorbaryum		Schwefelwasserstoff.

Zur Darstellung des Blanc fixe ist das in oben beschriebener Weise gewonnene Chlorbaryum mit verdünnter Schwefelsäure oder der wässerigen Auflösung eines der früher erwähnten schwefelsauren Salze zu versetzen, wobei das Baryumsulfat als feinverteilter weißer Niederschlag ausfällt. Verwenden wir verdünnte Schwefelsäure, so erhalten wir, wie aus nachstehender Gleichung ersichtlich ist:

$BaCl_2$	+	H_2SO_4	=	$BaSO_4$	+	$2\,HCl$
Chlorbaryum		Schwefelsäure		Blanc fixe		Salzsäure

die vorher zur Zerlegung des Schwefelbaryums aufgewendeten 2 Mol. Chlorwasserstoffsäure wieder zurück, welcher Vorgang den Gedanken nahelegen muß, die wiedergewonnene Salzsäure von neuem zur Zersetzung des Schwefelbaryums zu verwenden, und in der Tat läßt sich dies in der Praxis verwirklichen. Aus zweierlei Gründen ist es jedoch nur bis zu einem gewissen Grade möglich, denn einmal muß die Salzsäure bei wiederholter Anwendung natürlich immer verdünnter, d. h. schwächer werden, wodurch ihre Einwirkung schließlich ganz aufgehoben würde, und zweitens nimmt sie von den im Schwefelbaryum vorhandenen Fremdkörpern allmählich so viel auf, daß zuletzt von ihrer weiteren Verwendung Abstand genommen werden muß.

Die Fällung des Chlorbaryums mit schwefelsauren Salzen (Glaubersalz, Na_2SO_4, oder Bittersalz, $MgSO_4$) geht nach folgender Gleichung vor sich:

1.	$BaCl_2$	+	Na_2SO_4	=	$BaSO_4$	+	$2\,NaCl$
	Chlorbaryum		Glaubersalz		Blanc fixe		Kochsalz

2. $BaCl_2 + MgSO_4 = BaSO_4 + MgCl_2$
Chlorbaryum Bittersalz Blanc fixe Chlormagnesium

In den beiden Fällen erhalten wir also neben Blanc fixe die entsprechenden Chlorverbindungen der zur Fällung angewendeten Salze, die im weiteren Verlaufe des Fabrikationsverlaufes unberücksichtigt bleiben müssen und durch wiederholtes Auswaschen aus dem entstandenen Blanc fixe entfernt werden.

Obgleich wir, wie die angeführten chemischen Gleichungen erkennen lassen, sowohl bei der Fällung der Chlorbaryumlösung mit Schwefelsäure als auch bei derjenigen mit Glaubersalz oder Magnesiumsulfat zu dem gleichen Ziele gelangen, so zeigen die entstandenen Niederschläge von Blanc fixe doch ein sehr verschiedenartiges Verhalten, das sich schon bei dem Auswaschen der frisch gefällten weißen Farbe in deutlichster Weise bemerkbar macht. Während nämlich der mittels Schwefelsäure erzeugte weiße Niederschlag nach der Ausfällung sehr rasch zu Boden geht und die überstehende Flüssigkeit vollkommen wasserklar ist, setzen sich die mit den genannten Sulfaten erhaltenen Niederschläge nur langsam ab, wobei die überstehende Flüssigkeit stets eine undurchsichtige milchartige Färbung zeigt. Die Erklärung für dieses abweichende Verhalten anscheinend ganz gleicher Körper ist in der verschiedenartigen Struktur der einzelnen Niederschläge zu suchen, die bei dem mittels Schwefelsäure gefällten Niederschlage mehr kristallinisch, dagegen bei denjenigen mit Sulfaten erzeugten mehr amorph ist. Infolgedessen liefern die letztgenannten Fällungsmethoden ein weit deckenderes Produkt als die erstere, welcher Umstand besonders für die Verwendung des Blanc fixe in der Tapeten- und Buntpapierfabrikation von ganz wesentlicher Bedeutung ist.

Die Zerlegung des Witherits mit Chlorwasserstoffsäure geht, da dieser in seinen Hauptbestandteilen als kohlensaures Baryum (Baryumcarbonat), $BaCO_3$, aufzufassen ist, stets unter stürmischer Entwicklung gasförmiger Kohlensäure vor sich. Nachfolgende Gleichung erklärt den dabei stattfindenden chemischen Vorgang:

$BaCO_3 + 2\,HCl = BaCl_2 + H_2O + CO_2$
Witherit Salzsäure Chlorbaryum Wasser Kohlendioxyd

Die wichtigen Vorteile, welche die Erzeugung des Chlorbaryums aus Witherit bietet, sind ohne weiteres einleuchtend, denn erstens erhält man bei vollständiger Umgehung eines langwierigen und kostspieligen Glühprozesses, wie er zur Zerlegung des Schwerspates Bedingung ist, das Chlorbaryum direkt aus dem Rohprodukte, und zweitens kommen die nicht unerheblichen Kosten für die geeignete Entfernung des giftigen Schwefelwasserstoffs gänzlich in Wegfall. Zwar enthalten die meisten Witheritsorten mitunter einen größeren oder geringeren Prozentsatz an Schwefelverbindungen, die beim Zerlegen des Minerals mit Chlorwasserstoffsäure ebenfalls zur Bildung

von Schwefelwasserstoff führen, jedoch sind die hierbei auftretenden Mengen dieses schädlichen Gases in den meisten Fällen so gering, daß von einer ernstlichen Belästigung der Umgebung durch sie kaum die Rede sein kann.

Die beim Auflösen des Witherits in Salzsäure in großer Menge entstehende Kohlensäure kann, da diese Verbindung im allgemeinen unschädlich ist, ohne weiteres in die freie Luft entströmen; selbstverständlich darf sich die Kohlensäure nicht in dem Arbeitsraum verteilen. Enthalten aber gewisse Witheritsorten größere Mengen von Arsenverbindungen, deren Vorkommen durch eine vorhergehende Analyse festzustellen ist, so muß diesem Umstande durch Einhaltung bestimmter Vorsichtsmaßregeln besonders Rechnung getragen werden, da diese Verbindungen des Arsens in Gegenwart von Salzsäure zur Bildung von Arsenwasserstoff neigen, der bekanntlich von äußerst giftiger Einwirkung auf den menschlichen Organismus ist.

Darstellung des Schwefelbaryums aus Schwerspat.

Die Reduktion des Schwerspates zu Schwefelbaryum, vermittels Kohle, wird am besten in einem Retortenofen vorgenommen, wie ihn zuerst Nicklès 1869 anwendete. Die Retorten, aus Schamotteplatten zusammengefügt, sind in einem Ofen wagrecht über- und nebeneinander so eingemauert, daß alle Seiten von der Glut bestrichen werden können. Die Ein- und Ausladeöffnungen müssen luftdicht verschließbar sein, und die Retorten selbst sind an ihren Decken mit ein oder zwei Schlitzen zu versehen, die den Abgang des Kohlenoxyds und der Verbrennungsgase, welche sich bei der Reduktion in großer Menge bilden, ungehindert gestatten.

Die Bildung genannter Gase ist besonders bei Anwendung von Braunkohle als Reduktionsmittel eine sehr bedeutende, so zwar, daß sie, wenn zwei Retorten übereinander angeordnet sind, als Heizungsmittel mit verwendet werden können. Die in diesem Falle den Schlitzen der unteren Retorte entströmenden Gase gelangen in den Bodenfeuerungskanal der oberen Retorte, kommen dabei mit dem Glutstrome in Berührung und werden nun, da ein genügender Luftzutritt vorhanden ist, entflammt. Einen Begriff von der Menge der Gase kann man sich machen, wenn man erfährt, daß beim Öffnen der Retorte, etwa beim Umstechen der glühenden Masse, also beim plötzlichen Zutritt der Luft, die Flamme oft 2—3 m hoch zur Retorte herausschlägt. Lencauchez baute 1878 Rekuperativ-Öfen, in denen die Erhitzung in durch CO-Überschuß reduzierend gehaltenen Flammen stattfindet, unter Ausnützung des bei der Reduktion entstehenden Kohlenoxyds. Marino erzielte eine fast vollständige Reduktion durch Wasserstoff und kohlenoxydhaltige Gase.

Nach dem Verfahren von Bradley-Jacob wird Schwerspat in elektrischen Öfen reduziert.

Die Reduktion des Schwerspates in von der Luft abgeschlos-

senen Retorten ist aus verschiedenen Gründen anderen Methoden vorzuziehen. Erstens hat dieses Verfahren den Vorzug, daß jede nach der Reduktion wieder eintretende Oxydation ausgeschlossen ist, was bei Anwendung von Flammöfen zur Reduktion nicht immer der Fall ist. Wenn bei dieser Ofenanordnung die Flamme durch eine mäßig weite Öffnung vom Feuerungsraum in den eigentlichen Reduktionsraum gepreßt wird, wie dies in neuerer Zeit bei fast allen Flammöfen geschieht, so muß die Flamme, wenn auch nicht gerade oxydierend, so doch wenigstens der Reduktion erschwerend entgegenwirken, denn eigentlich sind ja die Bedingungen zur Oxydation, hohe Temperatur und unbeschränkter Luftzutritt, vorhanden. Die Erschwerung der Reduktion in den Flammöfen wird jedenfalls daraus klar ersichtlich, daß dem vorhandenen leicht oxydierbaren Körper, der Kohle, Sauerstoff durch die Flamme selbst zugeführt wird, denn die dem Schwerspate beigemischte Kohle wird in der Regel sofort durch die Flamme entzündet. Man wirkt also dem Zwecke der Beimischung der Kohle, den zu ihrer Verbrennung nötigen Sauerstoff dem Schwerspate zu entnehmen, wenigstens teilweise entgegen. Die nächste Folge davon wird sein, daß man zur Reduktion, die dann jedenfalls zum größten Teile von den reduzierend wirkenden Kohlenwasserstoffgasen der Flamme vorgenommen wird, mehr Zeit und Kohle aufwenden muß, als eigentlich nötig wäre. Eine direkte Oxydation des Schwefelbaryums zu Baryumsulfat findet in solchen Flammöfen jedoch unvermeidlich dann statt, wenn das bereits reduzierte Gut zu lange im Ofen belassen wird, d. h. wenn alle vorhandene Kohle des Gemenges oxydiert und als Kohlenoxydgas entwichen ist. Diese Übelstände sind beim Glühen des Schwerspatgemenges mit Kohle in geschlossenen Retortenöfen nicht zu befürchten. Die glühende Retorte entzündet die dem Schwerspate beigemischte Kohle, diese ist, da kein Luftzutritt vorhanden, gezwungen, den zum Verbrennen notwendigen Sauerstoff vom Schwerspate zu nehmen, und die Reduktion muß natürlich eine vollständige sein, wenn dem Schwerspate vorher so viel Kohle beigemischt wurde, als eben nötig, den vorhandenen Sauerstoff des Schwerspates in Kohlenoxyd überzuführen.

Diese Menge beträgt, wie praktische Versuche lehren, etwas über ein Viertel, etwa drei Achtel vom Gewichte des angewendeten Schwerspates, also $37\frac{1}{2}\%$. Eine geringere Menge, als die angegebene, bedingt eine geringere Ausbeute an Schwefelbaryum, während eine über diese Zahl hinausgehende Kohlenmenge das Lösen des Glühproduktes erschwert und außerdem auch in wirtschaftlicher Hinsicht nicht zu empfehlen ist.

Eine nachherige Oxydation, zu der das Schwefelbaryum besonders im heißen Zustande große Neigung hat, ist in den Retorten auf alle Fälle schon deshalb ausgeschlossen, weil vermöge des starken Zuges durch die Gasöffnungen weder Luft noch Flamme zutreten können und überdies die Konstruktion dieser Öffnungen so ange-

ordnet ist, daß der Zug nur in der Richtung des Hauptzuges, nicht aber rückwärts stattfinden kann. Es hat also besonders dann, wenn die Retorten vorschriftsmäßig geschlossen sind, nichts auf sich, wenn die glühende Masse durch irgendeinen Zufall einmal länger im Ofen verbleiben muß, als notwendig ist.

Ein weiterer Vorzug ist die Einfachheit der Bauart des Retortenofens. Die Beschickung sowohl, wie die Entleerung kann rasch und ohne Mühe vorgenommen werden, was natürlich einesteils für den Betrieb von Nutzen ist, andernteils aber auch dem Arbeiter zugute kommt, indem er nicht zu lange Zeit der Hitze und den giftigen Kohlenoxydgasen, sowie dem feinen und ätzenden, das Atmen erschwerenden Staub des Schwefelbaryums ausgesetzt ist.

Mit einem Retortenofen auch von mäßiger Größe läßt sich beim gleichen Verbrauch desselben Brennmaterials doppelt so viel brennen, als in einem Flammofen von weitaus größeren Abmessungen.

Der Betrieb selbst ist ein ununterbrochener. Da das Gemenge von Schwerspat und Kohle gerade 4 Stunden zu seiner vollständigen Reduktion bedarf, so füllt man beim Beginn des Arbeitsganges alle Stunden eine Retorte. Nach Beschickung der letzten Retorte kann die erste bereits entleert werden, — und wenn diese gefüllt und geschlossen ist, kann man mit der Entleerung der zweiten beginnen usw. Auf diese Weise können die Arbeiter fortgesetzt beschäftigt werden, ohne daß eine wesentliche Pause in der Arbeit einträte.

Nachdem das Glühgut 2 Stunden in einer Retorte sich befindet, wird es einmal umgewendet. Dies hat nebenbei auch den Zweck, daß beim Öffnen der Retorte die sich etwa gespannt haltenden Gase ausgetrieben werden. Die Gase werden sich beim ersten Stoße, der in die glühende Masse gemacht wird, sofort entzünden. Nachdem sie abgebrannt sind und der Rauch sich verzogen hat, wird das Umwenden schnell vollendet und die Retorte wieder geschlossen. Diese ganze Operation nimmt so kurze Zeit in Anspruch, daß unterdessen eine Oxydation nicht zu befürchten ist.

Das Gemenge besteht, wie schon erwähnt, aus einem Teil Schwerspat und drei Achtel Teilen Kohle (am besten eignet sich Braunkohle), welche zu diesem Zwecke erst auf einem Kollergange zerkleinert und dann auf einem Mahlgange möglichst fein gemahlen werden muß.

Es empfiehlt sich, das Gemenge, nachdem es auf dem Kollergange gemischt wurde, nochmals durch den Mahlgang laufen zu lassen. Das auf diese Weise innig vermischte Gemenge wird in einem passenden Kasten aus Holz oder starkem Eisenblech angefeuchtet, mit einer Haue oder Schaufel gut durchgearbeitet, in Backsteinform gebracht und scharf getrocknet, was auf der Oberfläche des Brennofens, oder wenn es die Zeit erlaubt, in der Luft geschehen kann. Jedenfalls müssen die Steine schon deshalb trocken sein, weil im entgegengesetzten Falle das noch vorhandene Wasser beim Glühen

in Dampf übergehen und etwa schon gebildetes Schwefelbaryum in Baryumhydroxyd umwandeln würde, wodurch natürlich eine Störung des Reduktionsvorganges entstände.

Bei der Auswahl der Kohle kommt es selbstverständlich auch sehr viel auf deren Beschaffenheit an. Die Erfahrung lehrt, daß die fetten Kohlen sich nicht so gut zur Reduktion eignen wie die mageren, da bei Anwendung der ersteren sehr leicht der Übelstand droht, daß die Massen zusammenbacken und infolgedessen die Reduktion eine sehr unvollkommene wird. Bei achtsamer Arbeit sollte man aus der ganzen Masse der Beschickung im allgemeinen ebensoviel Schwefelbaryum erhalten, als die ursprünglich angewendete Menge Schwerspat betrug, jedoch läßt sich dieses Maximum nicht immer erreichen. In den meisten Fällen wird man feststellen können, daß etwa 10% des Schwerspates unverändert im Glühprodukte vorhanden sind, bei unzureichender Mischung, infolge oberflächlicher Durcharbeitung der Rohmaterialien kann es aber auch vorkommen, daß bis zu 80% Schwerspat unverändert bleiben.

Die Dauer des Kalzinierens richtet sich nach der Menge der Beschickung und ganz besonders auch nach dem Feinheitsgrade des Schwerspatpulvers, welches man verwendet. Außerdem ist auch wieder die Art und Weise, wie das Schwerspatpulver mit der Braunkohle gemischt wurde, ob recht innig oder weniger sorgfältig, von größtem Einfluß.

Nicht minder wichtig zur Erzielung günstiger Resultate ist die Reinheit des Schwerspates. Ein Gehalt an Eisen ist dabei allerdings nicht von Belang, jedoch wäre ein größerer Gehalt an Calciumcarbonat oder Calciumsulfat (Gips) für die Höhe der Ausbeute von merklichem Nachteil, weshalb es sich empfiehlt, stets nur prima Schwerspat zu verwenden.

Wenn die Reduktion genügend weit vorgeschritten ist, was man daran erkennt, daß der im Ofen befindlichen glühenden Masse, die nunmehr schon in Mehlform zusammengefallen ist, keine blauen Kohlenoxydgasflammen mehr entsteigen, so kann die glühende Masse schnell mit einer eisernen Krücke aus der Retorte gezogen werden, wobei das fertige Produkt in untergestellte, luftdicht verschließbare eiserne Kästen fällt. Hier läßt man bis zur schwachen Rotglut, bei welcher eine Oxydation des Schwefelbaryums nicht mehr zu befürchten ist, abkühlen, öffnet alsdann die Gefäße und füllt das völlig erkaltete Pulver zur Aufbewahrung in Fässer.

Behufs Überführung in Chlorbaryum muß das Schwefelbaryum nunmehr mit Salzsäure so lange behandelt werden, bis seine vollständige Zersetzung erreicht ist. Diese Operation kann in gewöhnlichen Holzbottichen, wie sie in Fig. 1 abgebildet sind, vorgenommen werden. Das bei der Zersetzung des Schwefelbaryums mit Salzsäure in beträchtlicher Menge sich entbindende Schwefelwasserstoffgas entfernt man — wenn man für das Gas keine weitere Verwendung

haben sollte, was ja wohl meistens der Fall sein dürfte — am einfachsten dadurch, daß man die Lösungsarbeit in einem möglichst geräumigen Bottich vornimmt, welcher mit einem dicht verschließbaren Deckel versehen ist. Dieser trägt an der Peripherie einen viereckigen, hölzernen Ansatzstutzen, welcher mit einem Holzrohre in den Fabrikschornstein mündet, durch welchen die Gase abgeleitet werden können. Mittels einer in der Wandung des Bottichs angebrachten Öffnung gelingt es leicht, den nötigen Zug zur Abführung des Gases herzustellen. Versieht man die Öffnung noch mit einer drehbaren Scheibe, so hat man es in der Hand, den Abzug nach Belieben einstellen zu können. Der Arbeitsbottich ist außerdem mit einem mechanischen Rührwerke ausgestattet, dessen vertikale Achse zwecks Antrieb von oben durch den Mittelpunkt des Deckels geführt ist. Gerade gegenüber dem Abzugsrohre trägt der Deckel, ebenfalls möglichst nahe an der Peripherie, einen nach unten hin konisch verlaufenden Kasten, der an seiner engsten Stelle, dicht über der Oberfläche des Deckels, einen in wagrechter Richtung ausziehbaren Schieber besitzt. Der Kasten, mit einem gut passenden Deckel verschließbar, dient zur Eintragung des pulverförmigen Schwefelbaryums in den Arbeitsbottich. Dicht an der inneren Mantelfläche des letzteren ist eine beinahe bis auf den Boden des Bottichs reichende mäßig starke Tonröhre angebracht, deren oberes Ende etwa in drei Viertel Höhe des Bottichs nach außen führt und hier in einen passend befestigten Trichter mündet, durch welchen die Salzsäure zugegossen wird.

Die Arbeit beginnt damit, daß man den Kasten bei geschlossenem Schieber mit Schwefelbaryum füllt und dann mittels des Deckels dicht verschließt. Alsdann trägt man durch den Tontrichter die abgewogene Menge Salzsäure ein und setzt das Rührwerk in Bewegung. Zugleich öffnet man den Schieber des Eintragekastens für Schwefelbaryum, erst nur wenig, um eine allzu stürmische Entwicklung von Schwefelwasserstoff zu vermeiden, dann allmählich immer mehr, bis der letzte Rest des Pulvers niedergefallen ist. Danach wird der Schieber wieder geschlossen und von neuem Schwefelbaryum aufgefüllt. Diese Arbeitsweise wird so lange wiederholt, als noch Salzsäure im Bottich überschüssig ist, oder aber, wenn man mit sehr großen Mengen arbeitet, bis der Bottich entsprechend gefüllt ist.

Der Zufluß der Salzsäure kann entweder auf einmal oder auch allmählich geschehen.

Wenn man beabsichtigt, die Chlorbaryumlösung später mit Schwefelsäure zu fällen, so schadet ein kleiner Überschuß an Salzsäure keineswegs, denn es entsteht, wie wir früher schon gesehen haben, bei der genannten Fällungsmethode neben Blanc fixe ohnehin wieder Salzsäure, die mitsamt dem Überschusse von neuem zur Zersetzung des Schwefelbaryums verwendet werden kann. Will man

dagegen die Fällung mit schwefelsauren Salzen ausführen, so würde ein Überschuß an Salzsäure gleichbedeutend mit deren Verlust sein, weil in diesem Falle die Säure beim Auswaschen des Blanc fixe mit den Waschwassern entfernt wird. Es ist also besser, wenn man in Voraussicht einer Fällung mit Sulfaten so operiert, daß ein geringer Teil des Schwefelbaryums im Überschusse bleibt, denn dieser kann bei der nächsten Auflösung zersetzt werden, wenn man nicht darauf Verzicht leisten will.

Die Umsetzung des Schwefelbaryums mit Salzsäure gelingt auf kaltem Wege kaum vollständig. Man wird daher mit Vorteil eine lebhaftere Entwicklung des Schwefelwasserstoffs durch Einleiten von Dampf in die Chlorbaryumlösung, und zwar am Schlusse der Operation, vornehmen müssen, um eine ganz neutrale Lösung zu erhalten. Durch das Erhitzen der Flüssigkeit wird nämlich der letzte Rest von Schwefelwasserstoff ausgetrieben, dessen völlige Vertreibung auch bei einem geringen Überschusse an Schwefelbaryum in der Lösung die vollständige Beendigung des Lösungsvorganges anzeigt. Sodann überläßt man die Flüssigkeit einige Zeit der Ruhe, wobei sich die Verunreinigungen, welche der Hauptsache nach aus natürlichen mineralischen Beimischungen, unzersetztem Schwerspate, überschüssiger Kohle und bei dem vorherigen Ansatz teilweise ausgeschiedenem Schwefel bestehen, allmählich zu Boden setzen. Die so „geklärte" Chlorbaryumlösung wird alsdann abgezapft und in den zur Fällung des Permanentweißes bestimmten Bottich gegossen.

Ein Filtrieren der ganzen Flüssigkeit ist, wenn es nicht gerade auf einer Filterpresse vorgenommen werden kann, nicht zu empfehlen, da sich diese Verrichtung aus mancherlei Gründen und mit den gewöhnlich zu Gebote stehenden Hilfsmitteln durchaus nicht rascher abwickeln läßt, als das Absetzen der Fremdkörper bei völliger Ruhe vor sich zu gehen pflegt. Zweckmäßiger ist es, den Rest der Flüssigkeit, welcher nach der Entfernung der geklärten Chlorbaryumlösung im Bottich verbleibt, einer Filtration zu unterziehen und das Filtrat mit einer späteren Partie reiner Lösung zu vereinigen.

Die nun stattfindende Fällung der Chlorbaryumlösung mit Schwefelsäure oder schwefelsauren Salzen wird noch heute in manchen Fabriken auf eine Weise durchgeführt, die alle Anhaltspunkte für eine spätere genaue Kalkulation des erzielten Produktes vermissen läßt. Wir meinen damit besonders die Zugabe der Fällungsmittel aufs Geratewohl, ohne vorherige Gewichtsbestimmung und ohne Rücksicht auf die Konzentration der Lösungen bzw. der Säure. Abgesehen davon, daß eine derartig primitive Arbeitsweise schon an und für sich höchst unfachmäßig ist, werden dadurch stets verschiedenartige Produkte erhalten, deren Ungleichmäßigkeit in bezug auf Struktur, Reinheit der Färbung usw. für ihre spätere Verwendung in der Technik manche Anstände der Käufer zeitigen. Dies läßt sich um so leichter ver-

meiden, als ohne Schwierigkeiten mit Hilfe der eingangs dieses Buches näher erklärten Tabellen ganz genau berechnet werden kann, wieviel festes Chlorbaryum wir dem Gewichte nach im Bottich haben, und welcher Menge Säure bzw. Sulfat wir benötigen, um diese berechnete Menge gerade, d. h. ohne Überschuß des einen oder anderen Materials, auszufällen. Auf diese Weise erhalten wir hinlänglich genaue Daten für eine zuverlässige Kalkulation des fertigen Produktes, die um so notwendiger erscheint, als bei dem niedrigen Preise des Blanc fixe ein verhältnismäßig geringer Gewinn in Aussicht genommen werden muß, und somit auch der kleinste Vorteil Berücksichtigung erfordert.

Zur Durchführung der Berechnung ist es vor allem nötig, den Rauminhalt, welchen die Chlorbaryumlösung einnimmt, genau zu kennen. Wenn der Bottich seiner Form nach als ein hohler Zylinder betrachtet werden kann, so läßt sich aus dessen innerem mittlerem Durchmesser und der Höhe der Flüssigkeitssäule, die nach Zentimetern zu messen ist, der Rauminhalt mit großer Sicherheit feststellen. Bestimmen wir noch nach einer der früher schon erwähnten Methoden das spezifische Gewicht der Chlorbaryumlösung, und nach der betreffenden Tabelle den Gehalt an festem Salze, welcher dem gefundenen Volumgewichte in 100 Gewichtsteilen gleichkommt, so sind damit alle Daten zu einer zuverlässigen Berechnung gegeben.

Haben wir auf diese Weise das wirkliche Gewicht des vorhandenen festen Chlorbaryums gefunden, so ist es ein leichtes, mit Hilfe der Molekulargewichte und der bekannten chemischen Gleichung, nach welcher sich der Fällungsvorgang abwickelt, auch die zur Fällung nötige Menge von Schwefelsäure bzw. schwefelsauren Salzen zu berechnen. Die Fällungsarbeit wird im großen auf folgende Weise vorgenommen:

1. Fällung mit Schwefelsäure.

Der Fällbottich, in dem sich die Chlorbaryumlösung befindet, muß mit einem hölzernen Rührwerke versehen sein, das in Rücksicht auf die große Menge Säure, mit welcher man zu arbeiten hat, in seinen im Bottiche befindlichen Teilen möglichst wenig metallische Bestandteile aufweisen soll. Die abgewogene Menge Schwefelsäure wird in einem zweiten, kleineren Bottich, der so über dem Fällbottich aufgestellt ist, daß ein bequemer Abfluß von jenem in diesen stattfindet, bis auf 20° Bé verdünnt, indem man die Schwefelsäure vorsichtig zu dem im Bottiche befindlichen kalten Wasser laufen läßt (nicht umgekehrt!). Nachdem man durch gründliches Umrühren eine innige Mischung der Säure mit dem Wasser erzielt hat, setzt man das Rührwerk im Fällbottich in Bewegung und läßt nun die Säure langsam zur Chlorbaryumlösung fließen. Wenn der letzte Rest der gewogenen Säuremenge zugelaufen ist, zieht man, ohne das Rührwerk abzustellen, nach Verlauf von etwa 10 Minuten eine

kleine Probe. Die filtrierte klare Flüssigkeit muß nun daraufhin untersucht werden, ob sie noch überschüssiges Chlorbaryum oder freie Schwefelsäure enthält. Man läßt zu diesem Zwecke einen Tropfen Schwefelsäure (mittels eines Glasstabes) in das Filtrat fallen; entsteht ein weißer Niederschlag, so ist noch eine beträchtliche Menge Chlorbaryum überschüssig, zeigt sich dagegen im Filtrate nur eine schwache Trübung, so kann man annehmen, daß der Vorrat von Chlorbaryum beinahe völlig erschöpft ist. Wenn aber durch den Zusatz der Schwefelsäure überhaupt keine Veränderung im Filtrate eintrat, so ist dies ein Zeichen, daß entweder die Ausfällung ganz genau, ohne Überschuß an Chlorbaryum oder Schwefelsäure erfolgte, oder aber, daß sie schon überschritten wurde, mit anderen Worten, daß bereits schon ein Überschuß von Schwefelsäure vorhanden ist. Um dies ganz sicher festzustellen, entnimmt man dem Fällbottich eine zweite Probe (oder man teilt schon anfangs das Filtrat der ersten Probe in zwei gleiche Teile) und setzt zum Filtrat einen Tropfen Chlorbaryumlösung. Bildet sich ein starker weißer Niederschlag, so hat man viel zu viel Schwefelsäure angewendet, entsteht nur eine schwache Trübung, so zeigt diese an, daß die zur vollständigen Fällung berechnete Säuremenge nur um ein Geringes überschritten wurde. Je nachdem sich nun durch die eben beschriebene Prüfung ein Überschuß an Chlorbaryum oder Schwefelsäure feststellen ließ, korrigiert man den vorhandenen Mangel im ersteren Falle durch eine erneute Zugabe von Schwefelsäure, oder im zweiten durch Zusatz einer entsprechenden Menge Chlorbaryumlösung. Die Mengen der Zusätze richten sich nach der Stärke der Niederschläge, welche man bei der obigen Prüfung des Filtrates erhielt. Bei einiger Übung läßt sich leicht die nötige Menge der Zusätze treffen.

Man wiederholt dies Verfahren so lange, bis man eine ganz genaue Fällung erzielt hat. Es ist selbstverständlich, daß man die nachträglichen Zusätze des einen oder anderen Materials jedesmal wägt und die verwendeten Mengen dem Aufwand an Chlorbaryum bzw. Schwefelsäure zuaddiert.

Wenn man nun solcherweise eine vollkommen glatte Fällung erzielt hat, so läßt man den Niederschlag sich in Ruhe absetzen, zieht alsdann die überstehende, klare Salzsäure ab und schreitet zum Auswaschen des Permanentweißes[1]. Die Waschwasser müssen so oft erneuert werden, als sich darin noch freie Salzsäure nachweisen läßt, d. h. bis ein Streifen blauen Lackmuspapieres gar nicht mehr oder doch nur ganz schwach gerötet wird. Ist dieser Zustand der Neutralität eingetreten, so wird der Niederschlag entweder in mit Filtertüchern ausgelegten Körben (Fig. 10) filtriert und danach in einer

---

[1] Es ist wohl selbstverständlich, daß nur der erste Salzsäureabzug in weiteren Verbrauch zum Lösen neuer Mengen Schwefelbaryum genommen werden kann, während die folgenden Waschwasser wertlos sind.

Presse (Fig. 13 und 14) bis zur erforderlichen Konsistenz abgepreßt, oder man verarbeitet ihn in einer Filterpresse.

2. Fällung mit Natrium- bzw. mit Magnesiumsulfat.

Die Arbeitsweise mit diesen Fällungsmitteln weicht bis auf die Herstellung der Lösungen beider Salze in keiner Weise von der eben beschriebenen ab, nur muß darauf aufmerksam gemacht werden, daß eine erstmalige Ausfällung in heißem Zustande das spätere Auswaschen der Niederschläge, welches hier im Verlaufe eines bedeutend längeren Zeitraums aus früher schon erwähnten Gründen vor sich geht, um sehr vieles erleichtert. Man beginnt bei diesem Verfahren die Arbeit mit der Herstellung der betreffenden Salzlösung. Wenn man die Fällung im heißen Zustande bewerkstelligen will, so muß der Bottich natürlich mit einer Dampfzuleitung versehen sein. Man bringt die abgewogene Menge des Salzes in den Bottich, läßt drei Viertel seines Inhaltes Wasser zulaufen und rührt so lange unter gleichzeitiger Einleitung von Dampf, bis sich alles gelöst hat. Dann erhitzt man weiter bis auf 70 oder 80° C. Da das technische Natriumsulfat oder Magnesiumsulfat stets eine größere oder geringere Menge von Verunreinigungen mit sich führt, die sich beim Auflösen abscheiden, so läßt man die Lösung vor der Verwendung einige Zeit ruhig stehen, bis sich diese Fremdkörper zu Boden gesetzt haben. Die nun folgenden Verrichtungen sind genau dieselben, wie bei der Fällung mit Schwefelsäure, so daß nicht weiter darauf eingegangen zu werden braucht. Wie schon in der Einleitung dieses Kapitels erwähnt, sind die bei dieser Methode entstehenden Nebenprodukte (Chlornatrium, bzw. Chlormagnesium) fast wertlos und übrigens für die Verwendbarkeit des entstehenden Blanc fixe auch nicht weiter störend, so daß ein so sorgfältiges Auswaschen, wie es beim Schwefelsäureverfahren unbedingt geboten ist, hier nicht vorgenommen zu werden braucht. Legt man jedoch auf ein reines Produkt Wert, so kann man die völlige Abwesenheit der genannten Chloride daran erkennen, daß ein Tropfen Silbernitrat, in eine kleine Probe des vorher mit Salpetersäure angesäuerten Waschwassers gebracht, dieses nicht mehr trübt (Chlorreaktion).

Will man ein möglichst weißes Produkt erhalten, so soll mit recht reinem Wasser, besonders beim Lösen des Chlorbaryums, gearbeitet werden. Die Erfahrung hat gelehrt, daß durch Wasser, welches reichlich organische Stoffe oder Eisen gelöst enthält, die rein weiße Farbe des Blanc fixe mehr oder minder beeinflußt werden kann. Ein Gehalt des Wassers an Calcium- oder Magnesiumverbindungen ist von geringer oder gar keiner Bedeutung und man kann einer etwaigen störenden Wirkung derartiger verunreinigender Bestandteile im Wasser dadurch vorbeugen, daß man die Fällung in einer schwach angesäuerten Chlorbaryumlösung vornimmt.

Fabrikation des Permanentweißes aus Witherit ($BaCO_3$).

In technischer Hinsicht kann wohl kaum von einem bemerkenswerten Unterschiede zwischen diesem, seit den siebziger Jahren des vorigen Jahrhunderts eingeführten Verfahren und demjenigen des künstlichen schwefelsauren Baryts aus Schwerspat, wenn man von der Reduktion des letzteren zu Schwefelbaryum absieht, gesprochen werden, denn hier wie dort bleiben nicht nur die Apparate, sondern auch die Verrichtungen im allgemeinen dieselben. Eine Verschiedenheit beider Methoden im chemischen Sinne besteht jedoch darin, daß Witherit beim Auflösen in Salzsäure ein anderes Verhalten insofern zeigt, als die bei der Zersetzung freiwerdende Kohlensäure weniger unbequeme Eigenschaften besitzt und die Fabrikation erheblich erleichtert. Es mag jedoch der Hinweis auf die Gefährlichkeit einer mit Kohlensäure stark durchsetzten Atmosphäre nicht unterlassen bleiben.

Zum Zwecke der besseren Lösungsfähigkeit ist es ratsam, den Witherit in möglichst feiner Verteilung zu verwenden. Die Lösung geschieht genau in der gleichen Weise, wie die des Schwefelbaryums. Bemerkt sei hier nur, daß anhaltendes Einleiten von Dampf, und zwar gleich vom Anfange an, den Lösungsvorgang ganz wesentlich unterstützt. Der schlammige Rückstand, welcher nach dem Klären der gesättigten Chlorbaryumlösung im Bottich verbleibt und bei manchen Witheritsorten recht erheblich sein kann, ist vollständig wertlos und kann deshalb ohne weiteres beseitigt werden. Die meisten größeren modernen Blanc fixe-Betriebe fangen die bei der Lösung des Witherits mit Salzsäure freiwerdende Kohlensäure in einer besonderen, dem Betriebe direkt angeschlossenen Apparatur auf, um sie hier nach erfolgter Reinigung zu verflüssigen.

Wenn ein sehr reines Rohmaterial an Witherit zur Verfügung steht, und es nicht auf ein chemisch reines Blanc fixe ankommt, so kann man auch den Witherit direkt mit verdünnter Schwefelsäure verarbeiten. Die sich dann mit dem Farbniederschlag absetzenden Mengen von Verunreinigungen, Gangart usw. können durch einfaches Schlämmen genügend entfernt werden.

Das Blanc fixe wird in der neueren Zeit in sehr bedeutenden Mengen und in sehr ausgedehnten, ziemlich umständlich eingerichteten Betrieben hergestellt, und zwar zumeist in zwei Qualitäten: Blanc fixe matt und Blanc fixe glänzend. Der Unterschied zwischen beiden Sorten gründet sich auf die kristallinische Beschaffenheit der Produkte.

Die Praxis hat ergeben, daß bei der Zersetzung des Witherits mit Schwefelsäure eine Förderung der Umsetzung eintritt, wenn neben der Schwefelsäure ein kleiner Zusatz von Chlorwasserstoffsäure angewandt wird. Diese Wirkung ist wohl mechanisch so zu erklären, daß die Chlorwasserstoffsäure eine vollkommenere Lösung des Witherits bewirkt, weil sie ein wasserlösliches Umsetzungsprodukt ergibt,

das dann durch die Schwefelsäure gleich wieder zu Sulfat umgesetzt wird. Auf diese Weise kommt dieselbe Menge Salzsäure immer wieder von neuem zur Wirkung.

Auch das Blanc fixe, welches in Form eines wässrigen Teiges entsteht, wenn zur Gewinnung von Wasserstoffsuperoxyd für Bleichzwecke Baryumsuperoxyd mit Schwefelsäure zersetzt wird, findet in der Farbenindustrie vielfach Anwendung.

Blanc fixe wurde bis auf die neueste Zeit vorwiegend in Form einer steifen Paste (en pâte) mit 15—20 % Wassergehalt in den Handel gebracht, und es ist daher für den Verkauf wichtig, eine bestimmte Konsistenz stets gleichmäßig einzuhalten, weshalb man die verschiedenen unter der Presse befindlichen Anteile vor dem Verpacken einer genauen Trockenbestimmung zu unterziehen hat. Diese geschieht auf folgende einfache Weise. Man entnimmt dem Teige in der Presse von Zeit zu Zeit eine Probe von 50 g und trocknet sie vollständig (die Höhe der Temperatur spielt dabei keine Rolle), dann nimmt man eine nochmalige Wägung vor. Der sich hierbei im Vergleich zur feuchten Ware ergebende Gewichtsunterschied, multipliziert mit 2, gibt den Wassergehalt der Paste in Prozenten an.

Z. B.: Gewicht in Teig . . . 50 g
„ trocken . . 42 g

Gewichtsunterschied $8 \times 2 = 16\,\%$ Wasser.

In dieser Form als wässriger Teig findet das Blanc fixe seine verbreitetste Verwendung in der Tapeten- und Buntpapierfabrikation. Für die Zwecke der Ölmalerei bedient man sich seiner weniger und fast nie in reinem Zustande, obgleich es seiner absoluten Beständigkeit wegen gerade hierfür, den anderen zum Teil sehr veränderlichen Farben gegenüber, besonders geeignet erscheinen könnte. Aber das Blance fixe ermangelt der ausgiebigen Deckkraft, wenn auch das künstlich hergestellte deckkräftiger als der natürliche Schwerspat — und sei er noch so oft und fein gemahlen — ist. Nach Meißner soll man allerdings ein für Ölfarben geeignetes Blanc fixe erhalten, wenn man das mit Sulfaten (nicht mit Schwefelsäure) gefällte Produkt nach dem Trocknen stark glüht und dann durch Einwerfen in kaltes Wasser abschreckt, wiederum trocknet und fein vermahlt. Die neuere Technik verlangt jedoch das Blanc fixe auch in feinster Pulverform, die vollkommen erreicht wird, wenn man das teigförmige Produkt sorgfältig trocknet und die Brocken durch eine Schleudermühle (Desintegrator) laufen läßt. Zuweilen macht sich allerdings auch noch eine Siebung durch Seidengaze (auf einem langsam umlaufenden Zylinder) notwendig.

Soweit die Malerei mit Öl in Betracht kommt, wird Blanc fixe als Zusatzfarbe verwendet. Einerseits als Surrogat zum Verschneiden von Bleiweiß, Zinkweiß, zur Herstellung billiger Berlinerblausorten und ähnliche Zwecke, wo es sich um ein Verbilligen der Farbe

handelt; anderseits dient es als weiße Basis für hellgetönte Farben, wozu es sich, seiner reinen Weiße und absoluten Unveränderlichkeit wegen, ganz besonders eignet.

Nach D.R.P. 257277 stellen die Chem. Werke vormals K. Byk Chlorbaryum her, indem sie Witherit mit einem Überschuß von Chlorcalcium oder Chlormagnesium und Wasser erwärmen, wobei eine Umsetzung des Baryumcarbonats zu Chlorid bis zu 95 % zu erreichen sein soll.

Das aus Witherit dargestellte Blanc fixe ist im allgemeinen reiner weiß, als das aus Schwefelbaryum gewonnene.

Blanc fixe prüft man auf seine Güte, indem man es mit einer 2prozentigen Leimlösung streichfertig anmischt und Aufstriche auf Papier anfertigt. Nach dem Trocknen müssen diese Aufstriche rein weiß erscheinen und bei nicht allzu starkem Knittern fest haften. Wenn letzteres nicht der Fall ist, so ist die Farbe nicht feinkörnig genug oder es haftet ihr noch Säure an.

Blanc fixe ist analytisch leicht daran zu erkennen, daß es sich, den üblichen Reagentien gegenüber, unveränderlich erweist. Konzentrierte Schwefelsäure wirkt in der Kochhitze lösend, aus der Lösung scheidet sich das Baryumsulfat beim Verdünnen mit Wasser wieder aus. In Gemischen von Farben und als Zusatz weist man das Blanc fixe in dem in Säure unlöslichen Veraschungsrückstande auf dem üblichen analytischen Wege nach.

Um künstliches von natürlichem Baryumsulfat zu unterscheiden, mischt Jambow je einen wässrigen Brei von gleichem Gehalt mit einem künstlichen Farbstoff; das hellere Gemenge weist auf das künstliche Baryumsulfat. Eine Zumischung von 1 % Wasserblau, ½ % Auramin färbt das künstliche Sulfat violett, das natürliche grün.

Meurant stellt nach D.R.P.278426 eine weiße Farbe her durch Zusammenschmelzen von Baryumsulfat, Zinkoxyd mit Magnesium- oder Natrimsulfat.

Aus dem dem Baryum verwandten Erdkali, dem **Strontium,** hat man ebenfalls versucht eine weiße Farbe herzustellen. Man geht hierbei vom natürlich vorkommenden schwefelsauren Strontium, dem Cölestin, aus, dessen Verarbeitung in gleicher Weise wie die des Schwerspats erfolgt. Es soll dieses ebenfalls vollkommen beständige Strontiumweiß dem Blanc fixe an Deckkraft überlegen sein, dabei ist es spezifisch leichter. Allgemeine Einführung hat das Strontiumweiß bisher nicht gefunden.

II. Fabrikation des Zinkweißes.

(Zinkblumen, Schneeweiß. Blanc de zinc [de neige, de trémie], Fleurs de zinc. Zinc-white, Zinc-flowers.)

Zinkweiß ist Zinkoxyd, eine Verbindung des metallischen Zinks mit Sauerstoff, der die chemische Formel ZnO zukommt. Es wird in

großen Massen sowohl aus dem Metalle selbst, als auch direkt aus den Erzen gewonnen, und zwar gründet sich seine Herstellungsweise auf die auffallende Eigenschaft des Zinks, bei einer Temperatur, welche über seinem Schmelzpunkt liegt, Dämpfe zu bilden, die beim Zutritt der Luft verbrennen, also einer Oxydation unterworfen werden. Das Produkt dieser Verbrennung ist Zinkoxyd, das oben genannte Zinkweiß des Handels. Da Zinkoxyd nicht flüchtig ist, so setzt es sich bei dem beschriebenen Vorgange an den kühleren Teilen des Apparates in Form von weißen, flaumartigen Flocken ab. Schon Dioskorides kannte diese Erscheinung, er nannte diesen weißen Körper Pompholyx, die Alchemisten bezeichneten ihn als Lana philosophica, Nix alba, Nihilum album. Dieser interessante Vorgang läßt sich leicht bei einem Versuche im kleinen auf folgende Weise beobachten. Man vermischt fein granuliertes, metallisches Zink mit Holzkohle und erhitzt das Gemenge in einem Tiegel aus Graphit oder feuerfestem Tone. Schon bei einer Temperatur, welche nur um ein Geringes den Schmelzpunkt des Metalles überschreitet, treten schwache weiße Nebel auf, die sich im Verhältnis zu der allmählich steigenden Temperatur vermehren, bis schließlich das Zink infolge des freien Zutritts der atmosphärischen Luft mit heller, gräulichweißer Flamme verbrennt. Dieser Moment kennzeichnet den eigentlichen Vorgang der Oxydation, deren Produkt die oben genannten weißen Dämpfe (Zinkrauch) sind, die bei ihrer Verdichtung das Zinkweiß des Handels darstellen. Damit diese Verdichtung, und infolgedessen auch die Ausbeute an Zinkoxyd, eine möglichst vollständige sei, sammelt man die weißen Dämpfe in besonderen Räumen, wo sie sich rasch abkühlen und in zarten, weißen Flocken absetzen.

Im kleinen gelingt das Experiment am besten so, daß man ein trichterförmig zusammengefügtes Blech, mit der engeren Öffnung nach oben, derart über den Schmelztiegel stülpt, daß noch ein hinreichender Luftzutritt zu der glühenden Masse im Tiegel ungehindert erfolgen kann. Verbindet man die engere Öffnung des blechernen Trichters mit einem anderen Gefäße, etwa mit einem Blechkasten, wobei man durch eine kleine Öffnung in diesem für geeigneten Luftzug sorgt, so läßt sich mit dieser einfachen Vorrichtung so ziemlich alles entstandene Zinkweiß sammeln.

Nach demselben Vorgange wird die Darstellung des Zinkweißes im großen ausgeführt, nur daß man hier zylindrische Retorten an Stelle des Tiegels zum Schmelzen des Zinks verwendet. Auch hierbei zergliedert sich der Bildungsprozeß des Zinkoxydes in verschiedene Phasen, von denen die erste die Überführung des Metalles in flüchtige Dämpfe bildet, während deren Verbrennung durch einen überhitzten Luftstrom, welcher den Zinkdämpfen im geeigneten Moment begegnet, als die zweite Phase zu betrachten ist. Als dritte und letzte Phase des Vorganges kann die Verdichtung des durch die Verbrennung entstandenen Zinkoxydes in gesonderten Räumen, die eine der Ab-

lagerung des Zinkweißes entsprechend günstige Temperatur aufweisen, angesehen werden. Die raschere Abwicklung des Oxydationsprozesses in der ersten und zweiten Fabrikationsphase wird vorteilhaft durch die gleichzeitige Zuleitung von Kohlenoxyd- bzw. Kohlensäuregasen und atmosphärischer Luft von außen in die Retorten unterstützt. Die Zufuhr des Luftstromes von außen bezweckt auch außerdem noch die vollständige Verbrennung der gewöhnlich im Kohlenoxydgase enthaltenen Verunreinigungen (Ruß, Asche usw.), welche in das Zinkweiß übergehen und dessen rein weiße Farbe ungünstig beeinflussen.

Die Retorten, in welchen das Schmelzen des metallischen Zinks und dessen Überführung in die bekannten Dämpfe vorgenommen wird, sind lange, gußeiserne oder tönerne, vorne verschließbare, an der Rückseite jedoch halb offene Zylinder von ovalem Querschnitt. Je nach Umfang des Betriebes werden 10—20 solcher Retorten meist in zwei Reihen übereinander in einen Flammofen so eingemauert, daß die Rückseite sämtlicher Retorten in einen ihre Richtung rechtwinklig schneidenden Kanal mündet. Oft sind zwei Systeme rückwärts zusammenstoßender Retorten in einer Ofenanlage angeordnet. Hier treffen die aus den Retorten tretenden Zinkdämpfe einen bis auf 300° C. erhitzten Luftstrom, in welchem sie zu Zinkoxyd verbrennen und dieses gleichzeitig in die Verdichtungskammern geführt wird. Die Zuleitung des Kohlenoxydgases in die Retorten erfolgt aus einem Koksofen, welcher außerhalb des Retortenofens aufgestellt und mit diesem durch einen gemauerten runden Kanal verbunden ist, von dem alsdann eiserne oder tönerne Rohre, welche durch die Verschlußvorrichtung der Retorten gehen, zu jeder einzelnen führen. Die Luftzuleitungsrohre, die mit einem nach außen mündenden Kanal in Verbindung stehen, werden am zweckmäßigsten gleich in die das Kohlenoxydgas leitenden und dementsprechend weiteren Röhren so eingeschaltet, daß die Zugrichtung beider in einer Linie mit der Längsachse der Retorte stattfindet.

Zur Erzeugung des Heißluftstromes, dem die Aufgabe der Oxydation der Zinkdämpfe zufällt, kann man natürlich dieselbe Feuerungsstelle, welche zur Erhitzung der Retorten dient, in geeigneter Weise verwenden.

Bei Beginn der Arbeit werden die Retorten A (Fig. 52) mit dem Rohzink beschickt, durch Einsetzen der Deckel geschlossen und bis zur Weißglut erhitzt. Unterdessen schaltet man die Kohlenoxydgas- und Kaltluftzuleitungsröhren ein und verschmiert die Verbindungsstellen mit angeteigtem, feuerfestem Ton. Wenn der Bildungsprozeß des Zinkoxyds in vollem Gange ist, treten die abgeschiedenen Zinkweißflocken infolge des herrschenden starken Zuges aus dem Heißluftkanal C und gelangen in ein System von gemauerten Kammern, wo sie sich in nach unten konisch zulaufenden eisernen Kästen D ablagern und allmählich durch die Schwere der angesammelten Menge

in Säcke fallen, welche hängend an den nach unten gerichteten Öffnungen der Kästen befestigt sind und von Zeit zu Zeit entleert werden.

Die fabrikmäßige Darstellung des Zinkweißes direkt aus den Erzen geschieht in ganz gleichartiger Weise, soweit die Oxydation der Zinkdämpfe und die folgende Verdichtung in Betracht kommen. Die gerösteten Erze werden auf dem Roste eines Ofens, der mit Koks oder Anthrazit beschickt ist, verteilt und hier bis zur Weißglut erhitzt. Durch ein eingeschaltetes Röhrensystem wird ein nach allen Seiten hin verteilter gleichmäßiger Luftstrom unter den Rost geleitet, der die entweichenden Dämpfe zum Oxydationskanal führt, wo sie einer sehr hohen Temperatur ausgesetzt werden und dabei vollständig

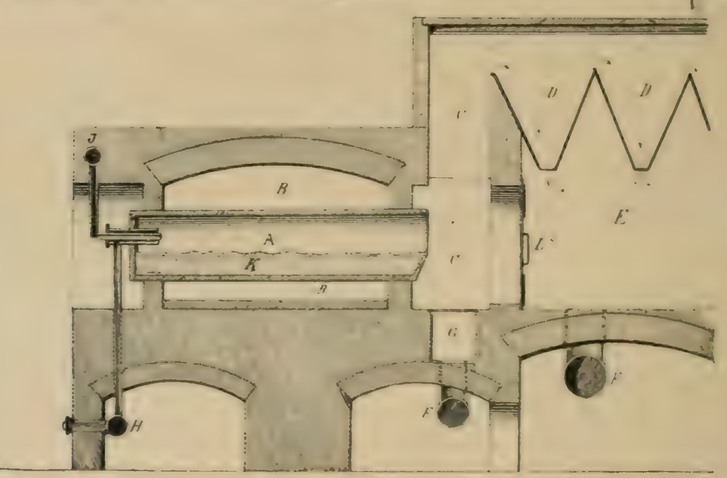


Fig. 52.

A Retorte; B Feuerungsraum; C Längskanal für sämtliche Retorten ev. für Heißluftzuführung; C' Ableitungskanal der Zinkdämpfe zum Kühlraum E; DD Sammeltrichter; FFG Ventilation für Luftkühlung; H Zuleitung äußerer atmosphärischer Luft (in die Retorte A); J Zuleitung von Kohlenoxyd (in die Retorte A); K Flüssiges Zink; L Verschlußtüre zwischen C und E.

zu Zinkoxyd verbrennen. Das letztere lagert sich dann, wie oben beschrieben, in den angeschlossenen Niederschlagsräumen ab. Unmittelbar hinter der Retorte lagert sich ein Zinkoxyd ab, welches Anteile von metallischem Zink enthält, oder aus mehr oder minder reinem Zink in Pulverform besteht; es ist dies der Zinkstaub (Poussière, Oxyd gris) des Handels. Manche Hütten bezeichnen ihn auch als Schwarzsiegel. Sodann fällt das derbere, schwerere, und am Ende der Niederschlagsräume das leichteste flockige Zinkoxyd nieder. Nach dieser Art der Ablagerung findet eine qualitative Sonderung des Zinkweißes statt. Das leichteste Produkt ist das wertvollste. Die Herstellung des Zinkoxydes geschieht weniger in Farbenfabriken, ist vielmehr Gegenstand des hüttenmännischen Betriebes in den sogenannten Zinkhütten.

Die Reinheit des Zinkweißes, das im Handel in verschiedenen Sorten vorkommt, hängt zum größten Teile von der Güte des zu seiner Herstellung verwendeten metallischen Zinks ab; in zweiter Linie spielt jedoch auch die mehr oder weniger zuverlässige Wirksamkeit der zur Fabrikation benützten Apparate, sowie die Sorgfalt, mit welcher sie bedient werden, eine maßgebende Rolle. Bei nachlässiger Beaufsichtigung des Betriebes kann es z. B. leicht vorkommen, daß die Verbrennung der in die Retorten mit den Kohlengasen eingeführten Verunreinigungen eine unvollständige oder aber die Zufuhr des heißen Luftstromes eine mangelhafte ist, wobei in ersterem Falle Staub und Ruß in die Niederschlagskammern gelangen, während der zweite Umstand eine ungenügende Oxydation der Zinkdämpfe bedingen würde, wodurch in beiden Fällen ein minderwertiges graues Produkt entsteht.

Das Zinkgrau des Handels ist ein Zinkweiß, welches einen Anteil von nicht oxydiertem, also metallischem Zink enthält; auch dieses wird als Malerfarbe verwendet[1].

Zinkweiß mit bräunlichem Stich, das aus cadmiumhaltigen Zinkerzen gewonnen wurde, kann Cadmium enthalten. Da dieses aber im Werte dem Zink überlegen ist, so liegt es natürlich im Interesse des Fabrikanten, das Cadmium abzuscheiden. Das Gleiche gilt von einem Antimongehalt des Zinkoxydes.

Als Nebenprodukt gewinnt man Zinkweiß bei der Silbergewinnung nach dem Verfahren von Cordurié aus silberhaltigem Blei. Nach diesem Verfahren wird zunächst eine Legierung von Silber und Zink hergestellt, über welche in der Hitze Wasserdampf geleitet wird. In diesem Wasserdampfstrome bleibt das Silber metallisch erhalten, während sich Zinkoxyd bildet und mit dem Dampfstrom abgetrieben und in vorgelegten Kammern verdichtet wird.

Nach Germain werden geröstete Zinkerze auf nassem Wege verarbeitet, indem man sie mit einer heißen Salmiaklösung behandelt, wobei alle Metalle, außer Zinkoxyd, ungelöst bleiben. Beim Erkalten scheidet sich in der filtrierten Lösung Zinkammoniak als Doppelsalz aus, das sich in kochendem Wasser zersetzt und Zinkoxyd als schwereren Niederschlag niederfallen läßt.

Zinkweiß, das durch Glühen von kohlensaurem Zink gewonnen wird, ist gelbstichig und weniger gut, als das durch direkte Oxydation hergestellte.

Zinkweiß ist nicht giftig und in Luft und Licht sehr gut beständig, besonders wirken ätzende und schwefelhaltige Gase nicht auf diese weiße Farbe ein. Sie ist daher auch besonders gut zu Mischungen mit anderen Mineralfarben zu verwenden, deren Tönung sie nicht beeinträchtigt. Zinkweiß kann als Wasser- und Ölfarbe verwendet werden, trocknet aber als letztere sehr langsam, für Tempera und

[1] Auch die feingemahlene Zinkblende kommt als Zinkgrau (Galmeigrau) zuweilen in den Handel.

Fresko ist es besonders geeignet. Die Deckkraft ist ziemlich erheblich, wird aber durch Bleiweiß übertroffen[1].

Reines Zinkweiß soll nicht mehr als 2 % Feuchtigkeit enthalten. Es muß sich in verdünnter Salpetersäure klar ohne Rückstand lösen. Findet Aufbrausen statt, so kann kohlensaures Zink, eventuell auch andere Carbonate, vorhanden sein. Ein Rückstand, der unlöslich in der Säurelösung verbliebe, würde auf eine Verfälschung mit Schwerspat, Kaolin usw. hindeuten. Die Säurelösung übersättigt man mit Ammoniak und fügt Schwefelammonium hinzu, es fällt weißes Schwefelzink aus. Ist die Fällung nicht reinweiß, so ist auf Anwesenheit fremder Metalle zu schließen. Das Filtrat darf beim Verdampfen und Glühen auf blankem Platinblech keinen Rückstand hinterlassen. Die handelsüblichen Qualitätsbezeichnungen für Zinkweiß sind, mit der wertvollsten Marke angefangen:

Schneeweiß — Grünsiegel,
Zinkweiß I — Rotsiegel,
Zinkweiß II — Blausiegel,
Zinkgrau — Grausiegel.

In allen Produkten soll der Zinkgehalt 99,5—99,8 % betragen. Die Unterschiede bestehen in der Feinheit und Weiße der Farbe und sind durch Rohmaterial und Fabrikationsmethode bedingt. Schneeweiß — Grünsiegel, auch Chinesisch Weiß genannt, enthält nach Evans 0,02—0,1 % Blei, die geringerwertigen Sorten bis 0,4 %. Allgemeingültige Prüfungsmethoden sind nicht aufgestellt.

Eibner hat 1911 gefunden, und Täuber hat es bestätigt, daß Zinkweiß die Lichtechtheit mancher Malerfarben ungünstig beeinflußt. In der Farben-Zeitung 1913/14 und 1919/20, in Farbe und Lack 1920 haben beide eingehend über ihre Beobachtungen berichtet. Ebenso Stock in letzterem Fachblatte.

Zinkweiß dient hauptsächlich als Ölfarbe, darf aber nicht mit Bleisikkativen gemischt werden, um nicht in seiner reinen Weiße beeinträchtigt zu werden. Es erfordert zum Anreiben etwa doppelt soviel Öl wie Bleiweiß. Als Leimfarbe kann man Zinkweiß satinieren, daher seine Verwendung gemeinsam mit Blanc fixe für die Herstellung von Glanztapeten, Glanzpapier, Visitkartenkarton, Papiere für Kunst- und Illustrationsdruck. Mit Zinkweiß färbt man auch Gelatine und Celluloid weiß, z. B. zur Herstellung waschbarer Kragen und Manschetten, von Kämmen und Bürsten; endlich dient es als weiße Schminke. Mit Zinkweiß lassen sich deckende milchweiße Glasuren auf Tonwaren herstellen und die Weiße des Porzellans wird eine reinere, wenn man es der Masse zusetzt oder der Glasur.

Hinsberg stellte nach D.R.P. 38793 basisches Zinkcarbonat als weiße Farbe her. Armbruster und Morton stellen weiße Farben

[1] Nach Wagner sollen allerdings 10 Teile Zinkweiß denselben Flächenraum wie 13 Teile Bleiweiß decken.

durch gleichzeitige Fällung von Zink- und Baryumsalzlösungen mit Alkalisulfaten und Carbonaten her.

III. Die Fabrikation von Bleiweiß (Kremserweiß)[1].

(Céruse. Blanc de plomb. White lead. Flake white.)

Das Bleiweiß ist eine der wichtigsten Farben, die wir auf künstlichem Wege gewinnen, und seine Anwendung, besonders für den Anstrich in Firnis, ist eine so allgemeine, daß wohl kaum eine andere Mineralfarbe mit ihm auch nur annähernd konkurrieren kann.

Obgleich durch die verschärften gesetzlichen Vorschriften, welche bei der Verwendung des Bleiweißes infolge seiner gesundheitsschädlichen Eigenschaften zu beobachten sind, in neuerer Zeit der Verbrauch dieser Farbe nicht unbedeutend eingeschränkt wurde und man infolgedessen bemüht ist, gleichwertige, aber unschädliche Ersatzfarben für Bleiweiß aufzufinden, ist seine Produktion heutigentags trotzdem noch immer eine ganz enorme geblieben. Von den unzähligen Ersatzfarben, welche man im Laufe der Zeit für Bleiweiß in Vorschlag brachte, erfreuen sich das Zinkweiß und das später noch näher zu beschreibende Lithopon und mancherlei mit diesen hergestellte Farbengemische einer allgemeineren Anwendung, jedoch sind diese Verbindungen zumeist nur imstande, einzelne Eigenschaften des Bleiweißes voll und ganz zu ersetzen.

Seiner chemischen Zusammensetzung nach ist das Bleiweiß basisch kohlensaures Blei, $2\,PbCO_3 . Pb(OH)_2$, darf also nicht mit dem neutralen Bleicarbonat, welches die Formel $PbCO_3$ besitzt, verwechselt werden. Die vortrefflichen Eigenschaften, welche dem Bleiweiß zukommen, verdankt es wahrscheinlich seinem Gehalte an Bleihydrat, $Pb(OH)_2$, denn erfahrungsgemäß nehmen diese Eigenschaften mit dem Gehalte an Hydrat bis zu einem gewissen Grade zu, während ein größerer Gehalt an neutralem Bleicarbonat deren Abnahme bedingt.

Die künstliche Darstellung des Bleiweißes ist vermutlich schon sehr alt, und verschiedene Umstände lassen darauf schließen, daß seine fabrikmäßige Herstellung zuerst in Holland allgemeiner betrieben wurde. Es darf wohl mit Sicherheit angenommen werden, daß im Laufe der Zeit die Bleiweißbereitung von Holland aus in ganz Europa Verbreitung fand, wobei sich dann durch mehr oder minder glückliche Verbesserungen und zweckmäßigere Einrichtungen wahrscheinlich die verschiedenen Verfahren, wie wir sie heute kennen, herausgebildet haben. Es gehört kein besonderer Scharfblick dazu, um bei den späteren Methoden der Bleiweißgewinnung das Bestreben herauszulesen, den langwierigen Bildungsprozeß, welcher dem holländischen Verfahren eigen ist, nach Möglichkeit abzukürzen und dabei zugleich ein weißeres Produkt zu erhalten. Diese Aufgabe

---

[1] Ullmann, Encyklopädie der tech. Chem. II. S. 680.

scheint das später aufgekommene deutsche Kammerverfahren in befriedigendem Maße gelöst zu haben, denn während die holländische Methode immer weniger Anhänger fand, bürgerte sich die deutsche Darstellungsweise in Zentraleuropa und ganz besonders in Rußland immer mehr ein, und heute darf wohl behauptet werden, daß die überwiegend größte Menge von Bleiweiß nach diesem Verfahren hergestellt wird. Tatsächlich entspricht ja auch das immerhin primitive holländische Verfahren in keiner Weise mehr den heutigen Anschauungen in der Farbenfabrikation, weshalb in folgendem die Beschreibung dieser Methode, als der Vergangenheit angehörend, nur in gedrängter Kürze vorgenommen werden soll.

In Frankreich, und an vereinzelten Stellen wohl auch bei uns in Deutschland, trat dann noch das sogenannte französische Bleiweißverfahren auf, das zuerst durch seinen ungemein kurzen Bildungsprozeß und die große Reinheit des erzielten Produktes das deutsche Verfahren weitaus zu überflügeln schien, bald aber fallen gelassen wurde, als sich zeigte, daß das danach gewonnene Bleiweiß wenig deckend und die Haltbarkeit der damit gemachten Anstriche eine weit geringere ist. Diese Wahrnehmung läßt der Vermutung Raum, daß nach dem französischen Verfahren überhaupt kein eigentliches Bleiweiß erzielt werden kann, sondern vielmehr ein Produkt, das, seiner chemischen Zusammensetzung nach, dem neutralen Bleicarbonat viel näher kommt als dem basischen kohlensauren Bleioxyd. Das Verhalten des neutralen Bleicarbonates gegen Licht- und Witterungseinflüsse ist wenigstens demjenigen des französischen Bleiweißes auffallend ähnlich, wodurch die oben ausgesprochene Vermutung sehr an Wahrscheinlichkeit gewinnt.

Das sogenannte englische Verfahren (wohl auch fälschlich amerikanisches genannt) hat sich, trotz seiner vielfach gepriesenen Einfachheit und der ausgiebigen Deckkraft, welche das damit erzielte Produkt aufweisen soll, keinen Eingang in die Praxis zu verschaffen vermocht, ein Umstand, der ebenfalls Mängel dieses Verfahrens vermuten läßt.

Schon Theophrastus im 4. Jahrh. v. Chr. beschrieb das Bleiweiß als Farbe und lehrte dessen Darstellung durch Einwirkung von Essig auf Blei; er nannte das Produkt Psimmythium; Dioskorides und Plinius nannten es Cerussa und kannten dieselbe Darstellung und wußten, daß es durch Erhitzen rot wird (Mennige).

Wir beginnen mit der Beschreibung der ältesten, d. h. der holländischen Darstellungsmethode.

a) Holländisches Verfahren.

Bei diesem bildet vor allem die Form, in welcher das metallische Blei zur Anwendung kommt, ein sehr wichtiges Moment insofern, als man bestrebt sein muß, den das Bleimetall zersetzenden Substanzen, Essig- und Kohlensäure, und auch dem Sauerstoff der Luft möglichst

große Flächen als Angriffspunkte zu bieten. Die geeignetste Form bilden sowohl bei dem holländischen wie deutschen Verfahren dünne Bandstreifen, die man sich durch Ausgießen des geschmolzenen Metalles in passende Formen herstellt.

Nach der holländischen Bereitungsweise des Bleiweißes werden diese Metallstreifen spiralförmig zusammengerollt und in innen glasierten Tontöpfen so aufgestellt, daß eine direkte Berührung des Bleies mit dem auf dem Boden des Topfes befindlichen Essig während der ganzen Dauer des Bildungsprozesses vermieden wird. Die Töpfe werden dann mit Bleiplatten zugedeckt und in großen Mengen neben- und übereinander in Pferdedünger, Lohe oder ähnliche gärungsfähige Stoffe eingegraben. Durch den Gärungsverlauf, den die genannten Materialien allmählich durchmachen, wird genügende Wärme entwickelt, um den Essig in den Töpfen zu verdampfen und durch dessen Einwirkung in dieser Form unter gleichzeitiger Mitwirkung des Sauerstoffs das metallische Blei in basisch essigsaures Blei $Pb(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2\, Pb(OH)_2$, überzuführen, welches dann durch die gleichfalls erzeugte Kohlensäure in Bleicarbonat und neutrales Bleiacetat zerlegt wird. Die Dauer dieses Vorganges nimmt gewöhnlich Monate in Anspruch.

Die erste Verrichtung beim holländischen Verfahren ist die Herstellung der für die Fabrikation geeigneten Bleistreifen, und da diese auch für die deutsche Bleiweißbereitung in erster Linie von Bedeutung ist, so mag sie gleich an dieser Stelle eingehender behandelt werden.

Zum Schmelzen des Bleies bedient man sich am bequemsten starker gußeiserner Kessel, die man, an plattenartig hervorspringenden Ansätzen hängend, so in einen Herd einmauert, daß die Flammen wenigstens drei Viertel der ganzen Kesselheizfläche ungehindert bestreichen können. Zum Schutze der Arbeiter ist über den Kesseln ein Abzug angebracht, da die über der geschmolzenen Bleifüllung stehende Luft geringe Mengen von Blei enthält. Da das Blei bekanntlich eine große spezifische Schwere besitzt, muß man dem Kessel, welcher höchstens 800—900 mm im Durchmesser haben soll, eine besonders feste Stütze geben, indem man seinen Boden auf drei oder vier im Feuerungsraume befindliche Vorsprünge aus Ziegelsteinen aufsetzt. Die Einmauerung des Kessels soll so geschehen, daß die Oberfläche des Herdes mit der obersten Kante des Kessels in einer Linie liegt, dieser also nicht über das Mauerwerk hervorragt. Um letzteres zu schonen, belegt man den Herd rings um den Kessel herum noch mit starken Eisenplatten, die die Stöße, welche durch das Auflegen der schweren Bleiblöcke verursacht werden und wodurch eine baldige Lockerung des Mauerwerks entstehen könnte, einigermaßen abschwächen sollen.

Das Schmelzen des Bleies geht beim ersten Male in neuer Kesselfüllung nur langsam vor sich, gewöhnlich erst bei einer Temperatur, welche weit über dem Schmelzpunkte des Bleies liegt. Die Ursache

dieser Erscheinung ist leicht zu erklären. Da das Blei in Form von länglichen, oben abgerundeten Blöcken, die für seine Verladung beim Versand am geeignetsten ist, in den Handel gebracht wird, und man auch in der Bleiweißfabrikation mit solchen Metallblöcken zu arbeiten hat, so fehlen bei der ersten Beschickung des Kessels die für die Übertragung der Wärme nötigen Berührungsflächen, es sind vielmehr zwischen den Blöcken isolierende Luftschichten vorhanden, und das Blei schmilzt infolgedessen zu Anfang der Arbeit nur langsam. Ist jedoch der erste Barren flüssig geworden, der Boden des Kessels also mit geschmolzenem Metall bedeckt, so schreitet das Schmelzen des zweiten und der nachfolgenden Blöcke schon weit rascher vorwärts, weil sie dann zum größten Teile in das flüssige Metall eintauchen und damit eine raschere Übertragung der Hitze gegeben ist. Man kann sich diese einfache Tatsache für spätere Schmelzungen dadurch zunutze machen, daß man den Kessel beim Gießen der Bleistreifen niemals ganz entleert, sondern wenigstens so viel Blei zurückläßt, daß eben noch der Boden des Kessels bedeckt ist. Erfahrungsgemäß werden gegossene Bleistreifen rascher als gewalzte zu Bleiweiß umgesetzt.

Die Arbeit des Gießens der Bleistreifen muß möglichst rasch ausgeführt werden, weshalb man dazu mindestens zwei Arbeiter benötigt, einen, der das Gießen selbst besorgt, und einen zweiten, welcher die nötigen Formen reicht und die fertigen, d. h. erstarrten Streifen wegräumt. Der Arbeiter, dem die erstere Hantierung obliegt, muß darin eine gewisse Fertigkeit und Übung besitzen, denn es ist für die einheitliche Abwicklung des Fabrikationsvorganges unbedingt Erfordernis, daß die Streifen möglichst gleichmäßig stark ausfallen, weil natürlich bei ungleichem Ausfalle die dünneren Metallschichten weit schneller dem Zersetzungsprozesse unterliegen werden als die stärkeren. Beim Entleeren der Töpfe wird man infolgedessen finden, daß in denen, welche die dünneren Bleistreifen enthielten, eine vollkommenere Umwandlung in Bleiweiß stattfand, während alle jene Töpfe, welche man mit dickeren Streifen beschickte, noch eine mehr oder weniger große Menge unzersetzten Metalles aufweisen. Dieses wird wieder mit eingeschmolzen. Beim Entleeren der Töpfe (oder der Kammern) ist stets im fertigen Bleiweiß eine gewisse Menge unzersetzten Bleies enthalten. Es muß also in der Aufgabe des Fabrikanten liegen, diesen offenbaren Mangel des Verfahrens nach Möglichkeit einzuschränken, und diese bietet sich eben nur in der Fertigkeit und Sorgfalt, mit welcher die Herstellung ganz gleichmäßiger Bleistreifen durchgeführt wird. Bei einiger Geschicklichkeit und Übung ist es übrigens für den intelligenten Arbeiter gar nicht so schwer, dieser Aufgabe gerecht zu werden.

Die Formen, welche man zum Gießen benützt, sind entweder aus starkem Eisenblech oder aus Gußeisen gefertigt. Erstere sind entschieden vorzuziehen, da sie bei vollkommener Zweckmäßigkeit

leichter im Gewichte und daher bei weitem handlicher sind. Allerdings erhitzen sie sich viel rascher als die gußeisernen, erkalten dafür jedoch wiederum auch weit schneller als jene.

Zweckmäßig ist es, mehrere Formen, 3—5, auf einer gemeinsamen Grundfläche zu vereinigen, derartig, daß ein sehr niedriger Rahmen entsteht, der durch parallel miteinander laufende Leisten in eine Anzahl 10—15 cm breiter Felder eingeteilt ist. 5—6 solcher Formen werden nun auf einem passenden Gestelle aus Holz oder Eisen in der Nähe des Gießers so aufgestellt, daß sie eine schwach geneigte schiefe Ebene bilden, und zwar muß die Neigung vom Gießer aus zum Platze des Arbeiters hin erfolgen, der das Entleeren und Auswechseln der Formen besorgt. Die Länge der Formen ist in den verschiedenen Betrieben sehr unterschiedlich. Man trifft solche von einer Länge von 50 cm bis 90 cm und mehr. Am bequemsten in der Handhabung sind natürlich die kürzeren, die nicht nur ein gleichmäßigeres Gießen der Streifen zulassen, sondern auch dem Gießer selbst die immerhin ermüdende Arbeit erleichtern, wodurch ein rascheres Fortschreiten bedingt ist. Bei der holländischen Bereitungsweise des Bleiweißes muß sich die Länge der Metallstreifen nach der Größe der zu verwendenden Töpfe richten, da aus einer unzureichenden Beschickung der Töpfe Nachteile für den quantitativen Ausfall eines jeweiligen ganzen Ansatzes entstehen müssen.

Wenn man beabsichtigt, die Reaktionstöpfe mit Bleideckeln zu verschließen, so müssen auch diese in der Fabrik gegossen werden. Ihre Größe richtet sich nach dem Durchmesser der Töpfe. Die zum Gießen nötigen Formen sind dann so einzurichten, daß die erhaltenen Bleiplatten nach der Seite zu, welche beim Verschließen der Töpfe nach innen kommt, mit einem stufenförmigen Absatz versehen sind. Der kürzere (innere) Absatz muß genau mit der Weite des Topfdurchmessers am Halse stimmen, während der größere Absatz, welchen die nach oben gerichtete Seite des Deckels bildet, etwas über den Rand des Topfes hervorragen soll.

Da natürlich das metallische Blei in der Gestalt, wie es bei der Bleiweißgewinnung verwendet werden muß, noch eine Menge technischer Verunreinigungen enthält, die beim Schmelzen an die Oberfläche der flüssigen Masse steigen, so sind besondere Vorsichtsmaßregeln zu beobachten, um zu verhindern, daß diese Fremdkörper in die Metallstreifen und damit in die fertige Farbe gelangen. Dies erreicht man in höchst einfacher Weise, indem man die auf der Oberfläche schwimmende Schicht vom Mittelpunkte aus nach allen Seiten hin mittels eines langstieligen eisernen Löffels auseinanderschiebt und in die freigewordene Stelle einen eisernen Ring von ungefähr 30—35 cm Durchmesser und 5—8 cm Höhe legt, der infolge des geringeren spezifischen Gewichts des Eisens gegenüber dem Blei auf dessen Oberfläche schwimmt. Der Gießer kann nun auf bequemste Art stets ganz reine Mengen flüssigen Bleies aus dem inneren Um-

kreise des Ringes schöpfen. Eine oberflächliche Oxydation des Bleies ist, entgegen oft gehörten Behauptungen, für den qualitativen Ausfall der Farbe nicht von Belang, da ja bekanntlich das Bleioxyd weit leichter der Zersetzung durch die Essigsäure unterliegt als das metallische Blei. Es hat also nichts zu sagen, wenn Teile der Oxydationsschicht beim Gießen mit in die Bleistreifen gelangen, oder wenn sich diese bei langsamem Erstarren selbst mit einer solchen Schicht (bläulicher Anlauf) überziehen, es kann sogar dadurch eine lebhaftere Einleitung der Reaktion in den Töpfen erwartet werden. In manchen Fabriken wird aus diesem Grunde, und nicht mit Unrecht, sogar eine Erreichung des bläulichen Anlaufes beim Gießen der Bleistreifen angestrebt.

Weitere Vorschriften, welche beim regelrechten Gießen der Bleistreifen zu beobachten wären, lassen sich nicht geben, da es dabei auf die örtliche Einrichtung und vor allem, wie schon erwähnt, ganz besonders auf die Geschicklichkeit des betreffenden Arbeiters ankommt. Der Gießer entnimmt mit einem eisernen Löffel, dessen Inhalt sich zweckmäßig nach der für die zu gießenden Streifen nötigen Menge richtet, dem Kessel flüssiges Blei und gießt es in sämtliche Formen, wobei der zweite Arbeiter durch geeignetes Heben und Senken der letzteren für ein gleichmäßiges Auseinanderfließen des flüssigen Metalles zu sorgen hat. Das Entleeren der Formen geschieht einfach durch Umstülpen, wodurch die Bleiplatten auf die Unterlage fallen. Wegen der rasch eintretenden Erhitzung der Formen ist es geboten, davon eine größere Anzahl vorrätig zu haben, damit ein fortwährender Wechsel, ohne Aufenthalt der Arbeit, stattfinden kann. Man sollte jedoch ein Auswechseln der Formen erst dann vornehmen, wenn sie so heiß geworden sind, daß eine Verzögerung des Gießens durch allzu langsames Erstarren des Metalles zu befürchten oder der Arbeiter nicht mehr imstande ist, mit den Formen zu hantieren, denn im allgemeinen ist die Verwendung bis zu einem gewissen Grade erhitzter Formen dem gleichmäßigen Zerfließen des Metalles nach allen Seiten hin nur förderlich. In England und Amerika verwendet man statt der Bleistreifen Gitter aus Blei.

Was nun die Töpfe betrifft, in welchen nach dem holländischen Verfahren die Bildung des Bleiweißes vor sich geht, so ist im allgemeinen ihre von alters her bewährte Form dieselbe geblieben, nur daß die Töpfe vielleicht in manchen Fabriken, anstatt aus gewöhnlichem Tone, jetzt aus Steingut hergestellt werden. Die Wahl dieses Materials muß als ein bedeutender Fortschritt — freilich auch als der einzige — dieses Verfahrens angesehen werden, denn während die Töpfe aus Ton infolge ihrer dünnen, mangelhaften Glasur, die sich nur wenig widerstandsfähig gegen die zersetzende Einwirkung der Essigsäure erweist, bald dadurch unbrauchbar werden, daß die ihrer Glasur entblößten, also porös gewordenen Gefäße die Säure leicht durchsickern lassen, ist ein Auftreten dieses Übelstandes, der natür-

lich nach und nach einen gänzlichen Stillstand der Reaktion bedingen kann, bei dem Steinzeug niemals zu befürchten. Zweckmäßig stellt man auch die Deckel zu den Töpfen aus diesem Material her, wobei es sich empfiehlt, ihnen eine gewölbte Form zu geben. Dies hat den Vorteil, daß der Pferdedünger, mit welchem die Töpfe bedeckt werden, nach Beendigung des Gärungsverlaufs leicht entfernt werden kann, ohne daß Schmutz- oder Strohteile in die fertige Farbe gelangen. Diese Möglichkeit ist dann auch schon deshalb ausgeschlossen, weil in den meisten Fällen die Deckel so eingerichtet werden, daß sie um ein geringes über den Rand der Töpfe hervorragen.

Die äußere Form der Töpfe ist ohne weitere Erklärung aus untenstehender Zeichnung (Fig. 53) ersichtlich. Im Innern sind in einer gewissen Höhe, die bei allen Töpfen natürlich die gleiche ist, an den Wandungen drei bis vier kurze, zapfenartige Vorsprünge angebracht, auf welchen die spiralförmig zusammengerollten Bleistreifen ruhen.

Als Materialien, welche durch ihren Verwesungsprozeß die für die Reaktion nötige Wärme und Kohlensäure liefern, verwendet man fast ausschließlich Pferdedünger oder gewöhnliche Gerberlohe, je nachdem der eine oder andere Stoff in den erforderlichen Mengen zu billigem Preise beschafft werden kann. Auch in der Auswahl der Gärungsstoffe ist im Laufe der Zeit bei dem holländischen Bleiweißverfahren keinerlei Verbesserung zu verzeichnen, wenn man nicht die Anwendung verschiedener Arten von Lohe, unter denen die Weidenlohe als die gärungsfähigste zu betrachten wäre, als eine solche auffassen will. Diese Fortschritte sind jedoch natürlich nicht allgemein der Gesamtfabrikation zugänglich, da sich die Möglichkeit ihrer Einführung zu sehr nach den Orten richtet, wo diese rascher verwesenden Materialien in den zureichenden Mengen billiger zu erlangen sind.

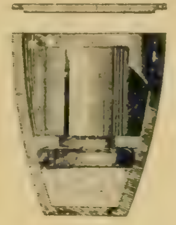


Fig. 53.

Bevor wir das Eingraben der beschickten Reaktionstöpfe (in der Praxis fälschlich auch Kalziniertöpfe genannt) einer näheren Besprechung unterziehen, wird es geboten sein, den Begriff der Verwesung eingehender zu erläutern.

Im chemischen Sinne ist die Verwesung die allmähliche Oxydation der Bestandteile von dem Pflanzen- oder Tierreich entstammenden organischen Stoffen durch den Sauerstoff der Luft. Die Endprodukte sind daher stets Sauerstoffverbindungen, wie Kohlensäure, Wasser usw., und wenn stickstoffhaltige Materialien der Verwesung mit unterliegen, auch Ammoniak bzw. Salpetersäure oder deren niedrigere Oxydationsstufen.

Da jede Oxydation einer Verbrennung gleichkommt, so ist auch die Verwesung derjenigen Materialien, welche bei der Bleiweißgewinnung nach dem holländischen Verfahren in Frage kommen, als eine solche aufzufassen. Allerdings findet infolge des nur sehr

langsamen Fortschreitens dieser Verbrennung eine Feuererscheinung, wie sie bei jeder heftigen Oxydation beobachtet werden kann, nicht statt, jedoch kann die eine jede Oxydation begleitende Wärmeentwicklung hier unter günstigen Umständen eine sehr lebhafte sein. Wie bekannt, bedingt eine Verbrennung infolge der meist gasförmig entweichenden Oxydationsprodukte eine Verminderung der ursprünglichen festen Substanz, die demnach, falls der Vorgang ein fortschreitender sein soll, in entsprechendem Maße zu erneuern ist. Derselbe Vorgang findet in der Bleiweißbereitung selbstverständlich auch bei der Verwesung des Pferdedüngers oder der Gerberlohe statt.

Eine Störung des Verwesungsvorganges und der damit verbundenen Wärmeentwicklung durch äußere Einflüsse ist aufs strengste zu vermeiden. Solche Störungen können in erster Linie durch eine ungleichmäßige Außentemperatur verursacht werden, weshalb man die Gärung in geschlossenen Räumen, die im Winter bei sehr niedriger Temperatur eventuell noch zu heizen sind, vor sich gehen läßt.

Auch wenn es der Verwesungssubstanz an der zur Einleitung der Gärung nötigen Feuchtigkeit mangelt, kann der spätere Verlauf ganz wesentlich gestört werden, und zwar tritt dieser Umstand hauptsächlich dann ein, wenn der Pferdedünger oder die Lohe vorher durch irgendeinen Zufall staubtrocken geworden war. Eine nachträgliche Befeuchtung der Materialien leitet zwar den Gärungsvorgang nach längerer Zeit wieder ein, jedoch erlischt er gewöhnlich nach kurzer Dauer allmählich wieder, ohne daß es dabei zu einer so kräftigen Wärme- und Kohlensäureentwicklung gekommen wäre, wie sie zur regelmäßigen Bildung des basischen Bleicarbonates unerläßliche Bedingung sind.

Die Räume, in welchen die Aufstellung der Reaktionstöpfe und die Gärung stattfinden, werden in der Praxis Logen genannt. Sie sind wohl überall gleichartige geblieben, da sich ja auch tatsächlich infolge ihrer Einfachheit im großen und ganzen nur geringe Abänderungen machen lassen; und wenn solche in den verschiedenen Ländern wirklich bestehen, so richten sie sich jedenfalls nur nach den eben herrschenden Temperaturverhältnissen, deren nachteiligen Einflüssen man auf die eine oder andere Weise nach Möglichkeit zu begegnen sucht. Anderseits werden sich aber auch die Abmessungen und die übrige Zusammenstellung der Logen sehr nach den eben zu Gebote stehenden Räumlichkeiten richten müssen. Auch der größere oder geringere Umfang des Betriebes spielt bei der Einrichtung der Logen eine maßgebende Rolle. Es ist daher aus all den angeführten Ursachen ziemlich schwierig, durch bestimmte Zahlen ausdrücken zu wollen, welche Größenverhältnisse den Logen am vorteilhaftesten zu geben wären. Nur soviel läßt sich sagen, daß es aus Gründen der Bequemlichkeit beim späteren Auseinandernehmen der Logen praktisch erscheint, sie nicht allzu hoch aufzubauen, damit die unteren

Topfreihen nicht allzu stark belastet werden, da man es immerhin doch mit beträchtlichen Gewichtsmengen zu tun hat. Ob die Ausdehnungen der Logen mehr in die Höhe oder in die Breite gehen, hat für den regelrechten Verlauf des Gärungsvorganges bei richtiger Behandlung der Materialien keine weitere Bedeutung.

Bei der Gewinnung von Bleiweiß in den Logen muß in größeren Fabriken vor allem ein ununterbrochener Betrieb ins Auge gefaßt werden, derart, daß das Errichten und Entleeren der Logen nach Verlauf bestimmter Zeiträume stetig nebeneinander hergeht, aus welchem Umstande sich schon von selbst ergibt, daß man mit mindestens 6—8 Logen arbeiten muß, um innerhalb einer Woche eine Entleerung und eine Neuerrichtung vornehmen zu können. In sehr großen Betrieben kann sich natürlich dieses Minimum entsprechend steigern.

In einer gut eingerichteten Bleiweißfabrik wird man die einzelnen Abteilungen, die je eine Loge bilden, durch Bretter oder dichte Lattenverschäge genau abgrenzen und für jede Abteilung eine sich nach außen öffnende Tür anbringen. Auf einer vorgehängten Tafel vermerkt man die Nummer der betreffenden Loge, sowie Tag und Menge ihrer jeweiligen Beschickung.

Man beginnt die Arbeit damit, daß man auf den Boden eine gleichmäßige Schicht des Gärungsmaterials ausbreitet, feststampft und nachher durch Begießen mit Wasser aus einer gewöhnlichen Gießkanne gehörig anfeuchtet. Auf dieser Schicht, die in massiv abgeschlossenen Räumen nicht allzu dick zu sein braucht, errichtet man nun die Loge, wobei man jedoch berücksichtigen muß, ob man mit Töpfen ohne oder mit Deckeln arbeitet, um der zu errichtenden Schutzdecke der Töpfe eine gesicherte Unterlage zu geben. Dies geschieht am einfachsten auf folgende Weise: Man errichtet vor allem längs der Wand eine neue Schicht des Gärungsmaterials in der ungefähren Höhe der Reaktionstöpfe und stellt nun die letzteren, einen neben den anderen, in einer Reihe parallel mit der Wand auf, indem man jeden einzelnen Topf so gegen die Wand preßt, daß er sich genügend fest in die hier aufgeworfene Loh- oder Düngerschicht eindrückt. Dann stellt man ein 1½zölliges Brett, das etwas breiter als die Höhe der Töpfe ist, hochkantig in einer Richtung mit der Topfreihe auf und drückt es ziemlich fest gegen die Töpfe an. Die leeren Räume, die dadurch zwischen Brett und Töpfen entstehen, füllt man ebenfalls mit Dünger oder Lohe aus. Hat man so eine Reihe fertig und stehen die Töpfe, von allen Seiten mit dem Gärungsmaterial umgeben, genügend fest, so gießt man in jeden die erforderliche Menge Essig und setzt die Bleispiralen ein, wobei man darauf achtet, daß die letzteren nicht direkt mit dem Essig in Berührung kommen. In derselben Weise fügt man die weiteren Reihen zusammen, immer eine durch ein Brett von der anderen getrennt, bis der ganze zur Verfügung stehende Raum in Anspruch genommen ist.

Die ganze Fläche der ersten Topflage wird nun mit halbzölligen

Brettern bedeckt und zwar in entgegengesetzter Richtung jener zuerst aufgestellten Bohlen, die somit eine feste Stütze für die Bretter bilden. Damit zwischen den Fugen, welche die als Decke dienenden Bretter möglicherweise bilden, keine Verunreinigungen in die Töpfe gelangen können, legt man über die Berührungslinien je zweier Bretter noch ein drittes, wodurch ein sehr vollkommener Schluß, wie man ihn z. B. bei der Bauweise mancher Holzdächer findet, erreicht wird.

Die Decke der ersten Schicht benutzt man nun als Unterlage für die Errichtung der zweiten und folgenden, indem man genau so verfährt, wie vorher beschrieben wurde, bis entweder der ganze Raum ausgefüllt oder eine bestimmte Anzahl Reaktionstöpfe untergebracht ist.

Etwas schwieriger gestaltet sich die Aufschichtung der Töpfe, wenn diese mit Deckeln aus Ton versehen sind, denn während man die mittels Brettern hergestellte Bedeckung zum Zusammenstellen der folgenden Schichten ohne weiteres betreten und somit ohne Beobachtung besonderer Vorsichtsmaßregeln weiter arbeiten kann, ist dies bei Deckeltöpfen meistens ausgeschlossen, wenn man nicht Gefahr laufen will, durch Verschieben oder Eindrücken der Deckel Betriebsstörungen hervorzurufen. Man wird hier also zweckmäßiger, wie folgt, verfahren. Nachdem man wie bei den Töpfen ohne Deckel 3—4 Reihen gebildet hat, bedeckt man diese mit einer Schicht Dünger oder Lohe und beginnt nun sofort mit dem Aufbauen der zweiten und der folgenden Lagen bis zur Erreichung der bestimmten Logenhöhe. Hat man so 5—6 Reihen nebeneinander aufgeschichtet, so nimmt man an der entgegengesetzten Wand die Arbeit auf, indem man auch dort dieselbe Reihenanzahl in derselben Höhe aufbaut. Darauf füllt man den zwischen beiden frei gebliebenen, also der Tür direkt gegenüberliegenden Raum in derselben Weise mit übereinandergeschichteten Töpfen aus, bis man, immer rückwärts schreitend, schließlich an der Tür angekommen ist.

Auch bei dieser Art Logenbildung muß darauf geachtet werden, daß die zwischen den Töpfen entstehenden Hohlräume gehörig mit Lohe oder Dünger vollgestopft werden.

Ob nun die Logen aus Töpfen mit oder ohne Deckel zusammengesetzt sind, immer ist es von größter Wichtigkeit, daß die oberste Lage mit einer ganz besonders starken Schicht des Gärungsmaterials bedeckt wird, weil damit zugleich der sicherste Schutz gegen den nachteiligen Einfluß der Außentemperatur gegeben ist. Wie sehr die durch Zufall oder Nachlässigkeit entstandenen Undichtigkeiten in der Lagerung des Gärungsmaterials beim Aufbau der Logen den Gärungsvorgang zu beeinflussen vermögen, erhellt am besten aus der Tatsache, daß eine bei weitem kräftigere Wärmeentwicklung in den aus Deckeltöpfen aufgebauten Logen stattfindet, als bei jenen, wo man Bretter zur Bedeckung der Töpfe verwendet. Diese Er-

scheinung ist durch die Hohlräume zu erklären, welche stets, und zwar ganz besonders bei den höheren Lagen, zwischen Brett und Topf vorhanden sind, und die schon hinreichen, den Gärungsverlauf zu verlangsamen oder zu unterbrechen. Aus diesem Grunde muß ohne weiteres geschlossen werden, daß die mit Deckeln ausgestatteten Töpfe sich besser für die Bleiweißfabrikation nach dem holländischen Verfahren eignen, als diejenigen ohne solche Ausrüstung.

Wenn der Aufbau der Logen beendet ist und man sich überzeugt hat, daß sie keinerlei Mängel mehr zeigen, kann man sie nunmehr ohne Bedenken in Betrieb setzen, d. h. hier der Ruhe überlassen. Der Beginn der Gärung läßt sich, wenn alles in Ordnung war, schon nach Verlauf einiger Tage feststellen. In dem Maße, wie die Verwesung vorwärts schreitet, steigt auch die Temperatur innerhalb der Logen, welchen an einzelnen Stellen allmählich ziemlich heiße Wasserdämpfe entsteigen, die sich von Tag zu Tag vermehren und damit einen Rückschluß auf den ungefähren Gang des Verlaufes selbst zulassen. Mit der Abnahme des Wasserdampfes sinkt auch die Temperatur, bis schließlich das Aufhören der Dampfentwicklung den stattfindenden Übergang zur Erkaltung der Loge erkennen läßt; es darf dann angenommen werden, daß eine Bildung von Bleiweiß nicht mehr vor sich geht. Man wartet daher mit der Abtragung der Loge nicht bis zum völligen Erkalten des Düngers oder der Lohe, sondern schreitet sofort zur Entleerung der Reaktionstöpfe.

Bei der Abräumung des Gärungsmaterials hat man strenge darauf zu achten, daß davon nichts in die Töpfe gelange, weshalb man mit dieser wichtigen Arbeit nur sehr erfahrene und gewissenhafte Arbeiter betrauen soll. Dünger oder Lohe werden sofort nach der Abräumung mit frischen Mengen dieser Stoffe vermischt, um sie, solange sie noch warm sind, zur Bildung neuer Logen zu verwenden. Waren die Gärungsmaterialien ganz erkaltet und sehr trocken geworden, so schichtet man sie, nach Zugabe neuer Mengen und gleichmäßiger Befeuchtung des Gemisches durch wiederholtes Begießen mit Wasser und gehöriges Umschaufeln, an geeigneten Stellen auf Haufen, wobei sie sich nach Verlauf einiger Zeit wieder erwärmen. Nur in diesem Zustande sind sie dann wieder zur Neubildung von Logen geeignet.

An Stelle von Lohe, Stalldünger und ähnlichen Substanzen hat C. H. Vickermann in Philadelphia den gewöhnlichen Sumach verwendet, dessen zerrissene Fasern von Stengeln und Blättern in getrocknetem Zustande besonders für das holländische Verfahren geeignet sein sollen, weil die Kohlensäureentwicklung aus diesem Material eine erheblich größere als aus Lohe, Dünger, Süßholz usw. sei und sich dabei keine Stoffe, welche die Farbe des entstehenden Bleiweißes beeinträchtigen (Schwefelwasserstoff), während des Verwesungsvorganges entbinden.

Die Entleerung der Töpfe nimmt man, um jeder Gelegenheit zu

etwaiger Verunreinigung in den unsauberen Logen aus dem Wege zu gehen, zweckmäßig in einem besonderen Raume vor. Zu diesem Behufe werden die Töpfe, nachdem man den letzten Rest anhaftender Lohe oder noch vorhandenen Düngers durch Abkehren sorgfältig entfernt hat, zu je 18—20 Stück auf eine Tragbahre, welche mit einem kastenartigen Aufsatz versehen ist, gestellt, und von zwei Arbeitern in den betreffenden Raum gebracht.

Beim Öffnen der Töpfe zeigt es sich, daß sowohl die darin befindlichen Bleispiralen als auch die über diese gedeckten runden Bleiplatten, falls man solche verwandte, mit einer mehr oder weniger starken Schicht von Bleiweiß überzogen sind, während von dem beim Zusammenstellen der Logen zugegossenen Essig nur noch wenig oder gar nichts mehr vorhanden ist. Wenn der Bildungsverlauf des Bleiweißes richtig vor sich ging, so wird jedenfalls nur eine sehr geringe Menge von unzersetztem metallischem Blei in den Töpfen zurückgeblieben sein; war jedoch der Verlauf ein ungleichmäßiger und infolgedessen unvollkommener, so ist es leicht möglich, daß sich noch ganz erhebliche Mengen des Metalles unverändert vorfinden können. Dasselbe gilt auch von der durch Verdunstung eingetretenen Verminderung des Essigs, die mit obigen Vorgängen gleichen Schritt hält.

Welches nun auch das Ergebnis beim Öffnen der Töpfe sei, so müssen, da ein Nachbessern nach dem holländischen Verfahren in jedem Falle ausgeschlossen ist, die Bleirollen sehr vorsichtig herausgehoben werden, um ein Abbröckeln der äußerst harten und spröden Bleiweißschicht zu vermeiden. Man sammelt die Bleispiralen in geräumigen, viereckigen Holzkästen, während der etwa noch vorhandene übrige Inhalt der Töpfe in besonders dazu gehaltene Bottiche gegossen wird.

Die nun folgende Trennung des gebildeten Bleiweißes von den unzersetzt gebliebenen metallischen Bleirückständen und die Weiterverarbeitung des ersteren zur Erzielung eines handelsreifen Produktes ist genau wie beim deutschen Verfahren und wird deshalb zweckmäßiger in dem folgenden Kapitel eingehend besprochen.

b) Deutsches Verfahren (fälschlich Stubenkalzination genannt).

Dieses — auch kurzweg Kammerverfahren genannt — kann der Hauptsache nach als die Vervollkommnung einer Methode angesehen werden, wie sie vorzugsweise in Klagenfurt, Wolfsberg, Villach und an anderen Orten Kärntens zur Gewinnung eines Bleiweißes von auffallend rein weißer Färbung geübt wird. Um sich nun ein deutliches Bild von dem Entwicklungsgange der Bleiweißfabrikation nach dem Kammerverfahren machen zu können, ist zuerst die Klagenfurter Bereitungsweise einer eingehenderen Betrachtung zu unterziehen.

Herbert in Klagenfurt hat 1756 in Krems ein Verfahren eingeführt, nach dem in bis 2 m lange, etwa ½ m breite und ¼ m tiefe Eichenholzkästen spitzwinklig gebogene Bleitafeln eingehängt werden. Auf den Boden der Kästen werden Weingeläger, Treber, Rosinenabfall, Apfelmost, Bieressig u. dgl. und etwas Pottasche ausgebreitet. Die so beschickten, dichtverschlossenen Kästen werden zu 50 bis 100 Stück in gemauerte Kammern auf Lohe und Sägespäne gestellt, die Kammern allmählich bis auf 50° C. erwärmt und nach 7 bis 8 Wochen das Verfahren beendigt. Das gebildete Bleiweiß sitzt fest an den Tafeln, wird abgeklopft und kommt dann in viereckigen Stücken als Kremser- oder Kremnitzerweiß, Perlweiß in den Handel.

Das moderne Klagenfurter Kammerverfahren kann im allgemeinen als ein teilweise verbessertes holländisches Verfahren aufgefaßt werden, denn hier wie dort vollzieht sich die Bildung des Bleiweißes durch die allmähliche Einwirkung von Essig- und Kohlensäure auf metallisches Blei unter ganz ähnlichen Bedingungen. Während jedoch bei der holländischen Bleiweißfabrikation die Erzeugung der zur Bildung des Bleiweißes nötigen Wärme, wie wir gesehen haben, durch den natürlichen Gärungsvorgang organischer Substanzen geschieht, wird beim Klagenfurter Verfahren die Überführung des Essigs in den erforderlichen dampfförmigen Zustand durch künstliche Erwärmung bewirkt. Was die Gewinnung der Kohlensäure betrifft, so geschieht sie auch hier durch Gärung, und in diesem Punkte unterscheidet sich die Klagenfurter Bleiweißfabrikation vom deutschen Kammerverfahren, das auch die Erzeugung der Kohlensäure auf künstlichem Wege vorsieht. Während jedoch beim ersteren infolge der eigenartigen Anordnung der Fabrikationsräume und der Wahl der Herstellungsstoffe für Kohlensäure eine genaue Regelung des Fabrikationsganges unmöglich ist, gewährt das Kammerverfahren diesen wichtigen Vorteil von Anfang bis zu Ende des Bleiweißbildungsvorganges.

Die Zuführung des Essigs geschieht beim Klagenfurter Verfahren teils in derselben Weise wie beim holländischen, nämlich durch Zugießen des schon fertigen Produktes direkt in die dazu vorgesehenen Apparate, in denen sich auch das metallische Blei bereits befindet; teils bereitet man sich an manchen Orten den Essig selbst, indem man die von der Weinkelterung herrührenden Treber, geringen Obstmost oder schlechte Rosinen des Handels eine Gärung durchmachen läßt. Durch diese entsteht nicht nur Essigsäure, welche durch die vorhandene künstliche Wärme sofort in den dampfförmigen Zustand übergeführt wird, sondern auch in großer Menge die zur Bleiweißbildung unentbehrliche Kohlensäure. Beide zersetzen nun allmählich, genau wie beim holländischen Verfahren, das in ähnliche Streifen gegossene metallische Blei mehr oder weniger vollständig, was je nach der Wirksamkeit der Einrichtung 4—6 Mo-

nate dauern kann. Die Metallstreifen werden zu diesem Zwecke auf hölzerne Stäbe so aufgehängt, daß sie allseitig der Einwirkung des Essigdampfes sowohl als auch der Kohlensäure hinlänglich ausgesetzt sind.

Aus diesem Umstande ergibt sich, daß die Klagenfurter Bleiweißfabrikation nur in vollständig abgeschlossenen Räumen vorgenommen werden kann, deren künstliche Erwärmung durch besondere Heizvorrichtungen geschehen muß. Im allgemeinen ist die Einrichtung dieser Räume, die man auch hier Logen nennt, an den verschiedenen Orten bis auf den heutigen Tag dieselbe geblieben, und nur das deutsche Kammerverfahren, das dieser Methode grundsätzlich nachgebildet ist, hat eigentlich den neueren Anschauungen entsprechende technische Fortschritte aufzuweisen.

Die Logen befinden sich, je zwei nebeneinander, durch einen entsprechend breiten Gang getrennt und, mit besonderen Eingangstüren versehen, in 28—30 m langen, meist massiven Gebäuden, die selbst wieder durch eine in halber Höhe angebrachte kräftige Balkenlage in zwei Stockwerke geteilt sind. Hiervon wird das obere zur Einrichtung der Logen benützt, während das untere die Heizvorrichtung und gewöhnlich auch die für die übrigen Verrichtungen nötigen Räume aufnimmt. In der Mitte des Gebäudes führt zwischen zwei ebenfalls massiven, vom Fundamente bis zum Dache reichenden Mauern, die also in der Längsachse die innere Grenze der Logen bilden, eine Treppe aus dem unteren in das obere Stockwerk.

In der Loge sind 2—3 Reihen starker Holzkästen so nebeneinander aufgestellt, daß zwischen jeder Reihe ein etwa $1^1/_2$ m breiter Gang frei bleibt. Die Böden dieser Kästen ruhen gewöhnlich direkt auf der Balkenlage, welche den ganzen inneren Raum des Gebäudes in die zwei Stockwerke teilt, und bilden somit die Decke für das untere Gelaß. Die Gänge zwischen den Kästen sind dagegen mit starken Bohlen ausgelegt, welche in der bekannten Weise, wie bei den einfachen Zimmerdielen, auf den Balken befestigt sind. Es ist selbstverständlich, daß die Gänge unter sich verbunden und so angelegt sind, daß sie von der Tür aus ohne weiteres zugängig sind und alle nötigen Hantierungen zulassen.

Die Größe der Kästen, die zur Aufnahme des Essigs und der Weintreber bestimmt sind, richtet sich nach den Abmessungen der Logen, weshalb genaue Maßverhältnisse nicht gegeben werden können. Bedingung jedoch ist, daß diese Kästen möglichst stark und vor allem sehr dicht gearbeitet sind, um ein Durchsickern und somit Verlust an Essigsäure zu vermeiden. Außerdem müssen die Kästen mit ebenfalls sehr starken Deckeln versehen sein, die man so befestigt, daß eine genügend große Öffnung vorhanden bleibt, um die Kästen eben noch bequem mit den obengenannten Materialien beschicken bzw. entleeren zu können. Jeder Kasten ist nach drei Seiten seines Umfanges mit einem Mantel aus Brettern, deren Höhe

bis zur Decke der Loge reicht, umgeben, so daß also jeder Kasten sozusagen den Boden einer für sich abgeschlossenen Kammer bildet, deren eine Seite, nach der Richtung des Ganges hin, zum größten Teil offen bleibt. In den auf diese Weise entstandenen Räumen werden hölzerne, glattgehobelte Regale nach Art der Trockengestelle (s. Fig. 23) angebracht, an welche die gegossenen Bleistreifen gehängt werden. Diese Einrichtung ist natürlich für alle Kästen die gleiche.

Da die Regale teilweise direkt auf die Deckel der Kästen zu stehen kommen und eine immerhin ganz bedeutende Last zu tragen haben, so ist es, wie schon oben bemerkt, unbedingt erforderlich, daß sowohl die Regale selbst, als auch die Deckel dementsprechend stark gebaut sind. Die vorher erwähnte Öffnung im Deckel — in manchen Betrieben bringt man deren, allerdings ohne besonders bemerkenswerten Erfolg, auch mehrere an — wird mit einem gitterartigen Einsatz, der aus Holzlatten hergestellt ist und genau in die gewöhnlich rechteckige Form der Öffnung paßt, versehen, um zu verhindern, daß das von den Gestellen abfallende Bleiweiß, welches oft in bedeutenden Mengen auf der Oberfläche des Deckels liegt, in das Innere der Kästen gelangt. Arbeitet man mit einem Gemische von Essig und Weintrebern, was ja wohl meistens der Fall ist, so bringt man am Boden eines jeden Kastens zweckmäßig noch eine 3—5 cm starke Bohrung an, die mit einem passenden Holzzapfen verschlossen werden kann. Beim Entleeren der Kästen dient dann diese Öffnung zum Ablassen der etwa noch vorhandenen essigsauren Flüssigkeit, die beim Ausschlagen des Zapfens in ein untergestelltes Sammelgefäß abläuft. Da es nötig ist, daß das in den Kästen befindliche Gemisch zeitweise umgerührt wird, so enthält jeder Kasten außerdem noch eine Krücke, deren Stiel durch eine entsprechend große Seitenöffnung nach außen geführt wird, und weit genug hervorragt, um vom Gange der Loge aus das Umrühren der Gärungsmaterialien in genügender Weise zu gestatten.

In neuerer Zeit hat man in einigen Bleiweißfabriken, welche noch nach der Klagenfurter Methode, die ja, wie aus den oben beschriebenen Vorrichtungen zu ersehen ist, viele Mängel aufweist, arbeiten, einige sehr naheliegende Verbesserungen angebracht. Diese betreffen vor allem die Ausführung der Deckel, denen man durchweg nur eine Öffnung gibt, und die eine flach-pyramidenähnliche Form haben. Rings um diese pyramidenförmige Erhöhung, die außer der an der Spitze angebrachten und ebenfalls mit einem Holzgitter versehenen Öffnung an den Seitenwänden, nach unten zu noch eine große Anzahl Bohrungen aufweist, durch welche Essig- und Kohlensäure entweichen — werden die Stellagen für die Bleistreifen angebracht. Die Spitze der Pyramide kann abgenommen werden, wodurch die Öffnung bedeutend vergrößert wird, ein Vorteil, der hauptsächlich beim Entleeren der Kästen die Arbeit ungemein erleichtert.

Außerdem werden die Deckel infolge ihrer Form durch das herabfallende Bleiweiß weniger belastet, und das letztere kann dabei nicht leicht in das Innere der Kästen gelangen.

Zur Herstellung der notwendigen höheren Temperatur bediente man sich früher der einfachsten Einrichtungen, wie z. B. langer und verhältnismäßig viel zu breiter, gemauerter Kanäle, die sich unterhalb der Kästen hinzogen und meist außerhalb des eigentlichen Fabrikationsraumes ihre Heizstelle hatten. Eine sichere, für den günstigen Verlauf des Fabrikationsverlaufes vorteilhafte Regelung war auf diese Weise natürlich vollkommen ausgeschlossen, auch wenn der Arbeiter, welcher das Heizen besorgte, aus gewissen Anzeichen innerhalb der Loge glaubte annehmen zu dürfen, daß die Hitze bald steige, bald falle. Heutigentags hat man in den besser eingerichteten Betrieben regelrechte Heizvorrichtungen, welche die Einhaltung einer beständigen Temperatur im unteren Raume sowohl als auch in den Logen gestatten. Man legt jetzt besonders Gewicht auf eine gründliche Erwärmung des unteren Geschosses, das deshalb auch entsprechend massiv gebaut sein muß, und leitet dann die Wärme durch besondere Kanäle in das obere Stockwerk, wobei sich alle zu einer sicheren Einstellung notwendigen Vorrichtungen mit Leichtigkeit anbringen lassen.

Die Bleistreifen, die nach dem Klagenfurter Verfahren zersetzt werden sollen, haben eine etwas andere Form als bei der holländischen Methode; sie sind nicht nur breiter, sondern auch bei weitem dünner. Bei ihrer Verwendung in dieser Form ging man von der sehr richtigen Ansicht aus, daß die Bleiweißbildung um so rascher und lebhafter vorwärts schreiten müsse, je dünner die metallische Bleischicht, und je größer die Angriffsfläche ist, welche der Essig- und Kohlensäure ausgesetzt wird. Man gießt daher das flüssige Blei bei der Herstellung der Streifen nicht in Formen aus, wie beim holländischen Verfahren näher beschrieben wurde, sondern man schüttet das geschmolzene Metall löffelweise in kurzem Wurfe über eine schief liegende, glattgeschliffene Eisenplatte, wobei dann das Metall zu einer Schicht von der ungefähren Stärke eines steifen Packpapieres erstarrt. Auf diese Weise fallen natürlich die Bleiblätter vorerst sehr unregelmäßig aus, weshalb man sie nach dem völligen Erkalten durch Beschneiden mittels einer kräftigen Schere in möglichst gleich lange und breite Streifen zerteilt. Der hierbei entstehende Abfall wandert wieder in den Kessel zurück, wo er von neuem eingeschmolzen wird.

Wenn die Betriebskästen mit Essig und den Gärungsmaterialien gefüllt sind, werden die Bleifolien über runde, ziemlich dicke Holzstäbe in gleichmäßigen Abständen nebeneinander gelegt und zwar so, daß die beiden Enden gleich lang herunterhängen. Alsdann werden die Stäbe in die Regale über den Gärungskästen eingeschoben. Bei dieser Arbeit muß man darauf Bedacht nehmen, daß die Stäbe

nicht zu dicht aufeinander folgen, sondern in gewissen Abständen voneinander zu liegen kommen. Sind auf diese Weise alle Räume über den Kästen mit Bleistreifen gefüllt, so verschließt man jede einzelne Kammer von der Seite des Ganges aus mit einer Art loser Tür, die gegenüber der Deckelöffnung des Kastens einen leicht beweglichen Schieber besitzt.

Hat man sich überzeugt, daß die Wandungen der geschlossenen Räume dicht genug sind und etwa aufgefundene schadhafte Stellen erfolgreich verstopft, so kann man mit dem Heizen der Loge ohne weiteres beginnen. Mit der allmählich steigenden Temperatur wird die Bildung des Bleiweißes eingeleitet, die dann in dem Maße fortschreitet, wie die Zufuhr der Wärme gleichmäßig erfolgt. Die Dauer des Verlaufes richtet sich bei diesem Verfahren nach sehr verschiedenen Umständen. Vor allem ist es die langsame Abwicklung des Gärungsvorganges selbst, welche im allgemeinen seine sehr lange Dauer des Bleiweißbildungsprozesses bedingt.

Es muß zur Erklärung des chemischen Vorganges bei dem Klagenfurter Bleiweißverfahren angenommen werden, daß die zuckerhaltigen Weinrückstände in den Betriebskästen durch den allmählichen Einfluß der Wärme einer Alkoholgärung unterworfen werden, wobei neben Bildung von Alkohol zugleich eine Entwicklung beträchtlicher Mengen von Kohlensäure stattfindet. Der entstandene Alkohol wird nach, oder wahrscheinlich schon während seiner Entstehung durch den vorhandenen Sauerstoff der Luft und bei steigender Temperatur in Essig übergeführt, der teilweise verdampft. Da die Gärung erst nach einiger Zeit vor sich gehen kann, so ist es, um die Bleiweißbildung einzuleiten, nötig, daß die Kästen anfangs mit einer gewissen Menge fertigen Essigs beschickt werden, der einstweilen bei seinem Verdunsten unter Bildung von basisch essigsaurem Blei auf das metallische Blei einwirkt. Bei der später eintretenden Gärung der zuckerhaltigen Stoffe kommt die Kohlensäure in genügenden Mengen hinzu, um das basische Bleiacetat in fertiges Bleiweiß umzuwandeln. Die Bildung der Kohlensäure muß jedoch aufhören, wenn der Zuckergehalt der vorhandenen Materialien erschöpft ist, in welchem Falle auch die Bildung des Bleiweißes wegen Mangel an Kohlensäure unterbrochen würde. Es ist daher zur Aufrechterhaltung der ununterbrochenen Bildung des basischen Bleicarbonats erforderlich, daß die Gärungsstoffe von Zeit zu Zeit erneuert werden. Zu diesem Zwecke entfernt man, wenn die Materialien in den Kästen so viel Essig, als sie zu bilden vermögen, abgegeben haben, den Kasteninhalt ganz oder teilweise, und füllt frische Mengen der Gärungsstoffe nach. Der eben beschriebene Vorgang findet dann von neuem statt und wird sich so oft wiederholen müssen, bis alles Blei vollständig umgesetzt worden ist.

Der Umstand, daß nach der Klagenfurter Methode, gegenüber der holländischen Bereitungsweise für Bleiweiß, ein bedeutend

weißeres Produkt erzielt wird, wurde früher allgemein auf die Vorzüglichkeit des Verfahrens selbst zurückgeführt. Diese Annahme ist jedoch nur teilweise zutreffend, denn wenn auch nicht in Abrede gestellt werden darf, daß durch die Anwendung solcher Gärungsmaterialien, welche sich durch eine natürliche Reinheit auszeichnen und besonders nicht — wie Dünger — auch schwefelwasserstoffhaltige Gase entwickeln, an und für sich ein weißeres Produkt erwartet werden kann, so muß doch auch in erster Linie die Reinheit des zur Darstellung verwendeten metallischen Bleies in Betracht gezogen werden, und gerade das in Kärnten gewonnene Blei erfreut sich schon seit Jahrhunderten mit Recht des Rufes einer ganz besonderen Reinheit. Man wird also nicht irren, wenn man die Überlegenheit des Klagenfurter Bleiweißes weit eher diesem Umstande zuschreibt. Die Richtigkeit dieser Folgerung wird übrigens durch die Tatsache bewiesen, daß man an denjenigen Orten, wo man mit anderen Bleisorten zu arbeiten gezwungen ist, nach dem Klagenfurter Verfahren nicht immer so günstige Resultate erzielt, wie in Kärnten mit dem einheimischen Blei, oder dort, wo man Gelegenheit zur Verwendung des Kärntner Bleies hat.

Die erfolgreiche Anwendung künstlicher Wärme bei der Bereitung von Bleiweiß legte den Gedanken nahe, den Bleikammern, statt mittels der zeitraubenden Essiggärung, direkt fertig gebildeten Essig zuzuführen, eine Idee, deren Ausführung durch die Erfindung der Schnellessigfabrikation von Schützenbach, Pfund u. a. wesentlich erleichtert wurde. Als dann das später aufgefundene Verfahren zur Erzeugung der Essigsäure durch die trockene Destillation des Holzes, deren Beschaffung in fast unbegrenzten Mengen und damit auch zu einem bedeutend billigeren Preise ermöglichte, waren der allgemeinen Einführung des Kammerverfahrens alle Wege geebnet, und die Benützung aller Fortschritte der Technik machte es dann nach und nach zu einem so vollkommenen, daß es heutigentags kaum noch nennenswerter Verbesserungen fähig sein dürfte.

Das deutsche Kammerverfahren wurde zuerst von Dietel in Eisenach, der auch als dessen eigentlicher Erfinder anzusehen ist, zur Herstellung von Bleiweiß mit Erfolg angewendet. Die Methode hat vor der Klagenfurter vor allem die unbestrittenen Vorzüge, daß einmal die Bildung des basischen Bleicarbonats bei Erzielung eines ebenso tadellos weißen Produktes in erheblich kürzerem Zeitraume erreicht werden kann, und daß anderseits die Anwendung weniger reiner Bleisorten, als z. B. das Kärntner Metall, das günstige Resultat des Verfahrens in keiner Weise nachteilig zu beeinflussen vermag. Das wichtigste Moment jedoch bildet bei dem Dietelschen Verfahren unstreitig die Möglichkeit, den Bildungsvorgang des Bleiweißes nach Bedürfnis und jeweiligem Ermessen mit Sicherheit regeln zu können.

Die Gebäude, in denen die Bleiweißkammern untergebracht

sind, haben meistens zwei Geschosse, doch finden sich nicht selten auch solche mit nur einem Stockwerk. Je nach den klimatischen Eigentümlichkeiten der betreffenden Länder, noch mehr aber mit Rücksicht auf die leichtere oder schwierigere Beschaffung der Baumaterialien sind die Gebäude entweder massiv aus Steinen, oder aber, wie dies z. B. in Rußland fast ausschließlich der Fall ist, aus Holz gebaut. Bei den zweistöckigen Gebäuden ist die Einrichtung stets eine derartige, daß sich im oberen Stockwerk die Bleiweißkammern befinden, während im Erdgeschoß die Heizvorrichtungen und die Apparate zum Gießen der Bleistreifen, die Kessel zum Verdampfen des Essigs und die Öfen zur Herstellung der Kohlensäure untergebracht sind.

Sind die Gebäude dagegen nur einstöckig, so liegen die letztgenannten Räume ausnahmslos vor den Bleikammern, so daß man jene erst durchschreiten muß, wenn man in diese gelangen will. Die Arbeitsräume liegen dann auch immer etwas tiefer als die Logen selbst.

Die Einrichtung der Logen ist bei dem Kammerverfahren eine wesentlich andere und, wenn man so sagen will, auch einfachere, als bei der Klagenfurter Methode. Die Logen, deren meistens mehrere in einem Gebäude vereinigt sind, haben, je nach der Ausdehnung des Betriebes, eine Länge von 6—10 m, eine Breite von 5—8 m und eine Höhe von mindestens 4—5 m. Die Decke dieser Räume kann sowohl gerade als auch gewölbt sein, letztere Form, welche früher allgemeiner verbreitet war, findet man heute seltener. Da die Wände der Logen der fortgesetzten Einwirkung von heißer Essigsäure und Wasserdampf ausgesetzt sind, müssen sie entweder ganz aus einem Material, das diesen Einflüssen erfolgreichen Widerstand leistet, hergestellt, oder doch wenigstens mit einem solchen bekleidet sein. Man kann zu diesem Zwecke eine Lage von Gips oder Zement, letzteren als sogenannte Feinschicht, anbringen, obgleich beide Materialien mit der Zeit den genannten Einflüssen insofern erliegen, als sie an einzelnen Stellen mürbe werden, abbröckeln und beim Herabfallen das Bleiweiß verunreinigen können. In neuester Zeit verwendet man zum Belegen der Wände sowohl als auch der Decke und des Fußbodens in den Bleiweißkammern mit großem Erfolge säurefeste Tonplatten, die man in eine Gipsunterlage befestigt. Eine derartige Bekleidung hält dann unbegrenzte Zeiten und deckt weitaus die allerdings höheren Anschaffungskosten dadurch, daß sie die Reparaturen überflüssig macht, welche bei der Verwendung von Gips oder Zement allein unvermeidlich sind.

Zu den Kammern führt von außen je eine starke, nicht sehr hohe Tür, die während des Betriebes fest verschlossen gehalten werden muß. An Stelle der Fenster, die gewöhnlich bei den Logen ganz fehlen, ist eine fensterartige, jedoch sehr niedrige Öffnung angeordnet, die ebenfalls einen möglichst dichten Verschluß ermöglicht. Die An-

sicht, daß eine fortgesetzte Einwirkung des Lichtes den Bildungsgang des Bleiweißes ungünstig beeinflussen könne, scheint kaum bewiesen; die Abwesenheit von Fenstern in den Bleiweißkammern ist wohl eher auf das Bestreben zurückzuführen, jede unnötige Abkühlung der in den Logen herrschenden Temperatur möglichst zu vermeiden.

Die Logen sind mit ähnlichen Stellagen versehen, wie wir sie schon beim Klagenfurter Bleiweißverfahren näher kennen gelernt haben. Es sind dies eine größere Anzahl Reihen von aufrechtstehenden, von der Diele bis zur Decke reichenden Balken, die unter sich nach einer Richtung hin (von der Tür aus bis zur gegenüberliegenden Wand) leiterartig mit Latten verbunden sind. Die vierkantigen Pfosten stehen 1½—2 m voneinander entfernt, und die sprossenförmig darangenagelten Latten folgen einander in einem Abstande von 50—60 cm. Beim Beschicken der Logen mit Blei dienen die Latten zum Auflegen von 2—2¼ m langen, runden Stäben, über welche die Bleistreifen dann gehängt werden. Beim Einrichten der Gestelle muß darauf Rücksicht genommen werden, daß ohne jede Raumverschwendung möglichst große Mengen von Blei untergebracht werden können, und daß man beim Aufhängen der Bleistreifen, immer rückwärts schreitend, bequem ein Gestell nach dem anderen beschicken kann. Es bleibt schließlich in der nächsten Nähe der Tür ein geringer Raum frei, um von hier aus den Gang der Bleiweißbildung in gewissen Zeiträumen beobachten zu können.

Die Zuleitung der Essigsäure in die Kammern geschieht in Form von Dämpfen, die durch Erhitzen stark verdünnten Essigs in eisernen, seltener kupfernen Kesseln erzeugt und mittels steinerner Kanäle oder säurefester Tonröhren unter die Kammer und von hier in die Höhe geleitet werden. Beim Eintritt in die Kammer durchströmen die Essigdämpfe in der Mitte des Fußbodens einen aufrechtstehenden, ca. 45 cm im Durchmesser haltenden, glasierten Tonzylinder, dessen Mantel mit einer Anzahl talergroßer Löcher versehen ist. Der Zylinder trägt einen haubenförmigen Deckel, welcher ebenfalls mit gleich großen Löchern durchbrochen ist. Diese Einrichtung hat den Zweck, die aufsteigenden Essigdämpfe bei ihrem Austritt gleichmäßig nach allen Richtungen hin in der Kammer zu verteilen. Es empfiehlt sich, die Zuleitung der Essigdämpfe ausschließlich in Tonröhren vorzunehmen, die heute in jeder gewünschten Stärke zu beschaffen sind und den Vorteil bieten, daß bei der aufsteigenden Richtung der Rohrleitung etwa sich kondensierender Essig wieder in den Kessel zurückfließen muß, was bei der Anwendung der unpraktischen Kanäle kaum zu ermöglichen ist und daher stets einen Verlust an Essig zur Folge hat.

Die Einrichtung der Kessel, in welchen die Essigsäure verdampft wird, ist in fast allen Fabriken die gleiche. Man verwendet vorzugsweise gußeiserne Kessel, die mit einem Helm aus Kupfer

oder Ton versehen und in der bekannten Weise in einen Herd mit Rost und Aschenfall eingemauert sind und wie üblich geheizt werden. Der Helm besitzt einen genügend weiten Ansatzstutzen, mit welchem die zu den Kammern führende Rohrleitung auf geeignete Weise verbunden wird und eine verschließbare Öffnung, durch die bei Bedarf das Zúgießen des Essigs geschieht.

Die Herstellung der Kohlensäure wird durch Verbrennen von Holzkohle oder Koks in gewöhnlichen eisernen Öfen bewirkt und zwar hat man dabei zu beachten, daß die Verbrennung genannter Materialien stets eine vollständige ist, weil sonst die Reinheit des entstehenden Bleiweißes durch den in die Kammern gelangenden Rauch und Ruß leicht beeinträchtigt werden kann. Als geeignetste Öfen verwendet man in der Regel kleine Wind- oder Füllöfen, bei welchen die Beschickung mit den Brennstoffen ausschließlich von oben aus geschieht und besonders reichliche Luftzufuhr vorhanden ist. Das Verbrennungsprodukt, die Kohlensäure, wird mittels gewöhnlicher Ofenrohre entweder direkt in den Helm der Abdampfkessel geleitet, oder man verbindet die Rohre mit dem oben beschriebenen Tonzylinder und läßt auf diese Weise das Kohlensäuregas zugleich mit den Essigdämpfen durch die Öffnungen des Zylinders in die Kammern einströmen.

Die Abzugsrohre der Windöfen müssen mit einer Vorrichtung ausgestattet sein, um gegebenenfalls die Zuleitung der Kohlensäure unterbrechen zu können. Man bringt zu diesem Zwecke in den Rohren gutschließende Drosselklappen an, mittels welcher man den Gasstrom durch Seitenrohre direkt ins Freie oder auch in den Schornstein leitet.

Um die Kammern bei eintretendem Bedarf auch mit frischer atmosphärischer Luft speisen zu können, versieht man den Fußboden oder die unteren Partien der Seitenwände mit Öffnungen, in welche gewöhnliche Tonrohre, wie man sie zu Kanalisationszwecken benützt, münden. Diese abwärts gerichteten Rohre führen direkt ins Freie und sind dort am hervorragenden Ende mit einer Kappe aus Eisenblech verschlossen, durch deren völlige oder teilweise Lüftung im geeigneten Moment der Eintritt eines verstellbaren Luftstromes bewirkt werden kann.

Die Bleifolien werden beim deutschen Kammerverfahren in derselben Weise hergestellt, wie dies schon bei der Klagenfurter Methode näher erklärt wurde, nur daß man, da es sich beim Beschicken der Bleiweißkammern um bedeutend größere Mengen von Blei handelt, zur rascheren Förderung der Arbeit mehrere Eisenplatten, über welche das Ausgießen des flüssigen Metalles erfolgt, verwendet. Bei einer derartigen Arbeitsteilung gelingt es zwei halbwegs geübten Arbeitern, innerhalb 3—4 Tagen eine ganz beträchtliche Menge Blei in dünne Folien auszugießen und durch Beschneiden die passende Form zu geben.

Für die Beantwortung der Frage, wieviel metallisches Blei dem Gewichte nach eine Bleiweißkammer fassen kann, ist natürlich die Größe der Kammer maßgebend. Man kann annehmen, daß nach den heute üblichen Betriebseinrichtungen in einer mittelgroßen Kammer 6—10000 kg Blei untergebracht werden müssen, wenn der Betrieb ein lohnender sein soll. In sehr großen Fabriken erreicht die Beschickung einer einzigen Kammer wohl auch das Doppelte.

Da es für den günstigen Verlauf der Bildung von Bleiweiß Bedingung ist, daß sowohl die Essigdämpfe als auch die Kohlensäure und die zugeleitete atmosphärische Luft stets unbehinderte Durchzugsmöglichkeit haben, so ist beim Aufhängen der Bleifolien auf diesen Umstand ganz besonders Rücksicht dadurch zu nehmen, daß man zwischen den einzelnen Metallstreifen einen genügend breiten Abstand vorsieht. Ebenso ist genau darauf zu achten, daß die Stäbe, über welche die Bleistreifen gehängt werden, sowohl von oben nach unten als auch von vorn nach rückwärts so weit voneinander abstehen, daß eine hinreichende Beweglichkeit und damit wirksame Berührung der Gase und Dämpfe mit den Metallflächen gewährleistet wird.

Nach beendigter vollständiger Beschickung der Bleiweißkammer mit metallischem Blei wird die Tür sowie die Fensteröffnung dicht verschlossen, die Kappe, welche den Zutritt der atmosphärischen Luft vermittelt, abgenommen, und mit der Einführung der Essigdämpfe begonnen. Während der ersten Tage der Betriebsperiode leitet man zwecks Bildung von basisch-essigsaurem Blei nur Essigdämpfe und reine Luft in die Bleiweißkammer, und erst, wenn man sich überzeugt hat, daß diese Verbindung in hinreichender Menge auf den Flächen der Bleistreifen entstanden ist, werden die Öfen zur Entwicklung der Kohlensäure in Tätigkeit gesetzt.

Da auf die Entstehung eines vollwertigen Bleiweißes, d. h. also eines solchen ohne Beimischung nennenswerter Mengen von neutralem Bleicarbonat, unter Mitwirken von Kohlensäure und des Sauerstoffs der Luft nur dann mit Sicherheit gerechnet werden darf, wenn als Ausgangsmaterial ein wirklich basisches Bleiacetat vorhanden ist, so muß bei der Beaufsichtigung des chemischen Vorganges in den Bleiweißkammern ein Hauptaugenmerk darauf gerichtet werden, daß tatsächlich nur die basische Bleiverbindung gebildet wird. Die Bildung des basischen Bleiacetates gelingt jedoch nur äußerst schwierig, wenn eine allzu kräftige Einwirkung der Essigsäure auf das metallische Blei, zumal bei höherer Temperatur und ohne genügenden Luftzutritt, stattfindet, aus welchem Grunde man bezüglich des Konzentrationsgrades der Essigsäure, welche man zum Verdampfen bringen will, nicht vorsichtig genug zu Werke gehen kann. Allerdings wird man zur Einleitung der Umsetzung anfangs einen stärkeren Essig wählen müssen, in dem Maße aber, wie die Temperatur in den Kammern steigt und also eine stärkere Einwirkung

der Essigsäure auf das metallische Blei stattfindet, muß dann in der Folge der zur Anwendung kommende Essig schwächer sein, um seine Einwirkung zu mildern. Während man also zu Beginn der Arbeitsperiode einen Essig von 5—6 % zum Verdampfen bringt, muß man am zweiten Tage diesen Essig mit der 5fachen, am dritten und den folgenden Tagen jedoch mindestens mit der 8—10fachen Menge Wasser verdünnen.

Ehe man mit der Zuführung der Kohlensäure beginnt, muß man sich vor allem überzeugen, wie weit die Bildung des basischen Bleiacetats in den Kammern vor sich gegangen ist. Zu diesem Zwecke öffnet man am dritten Tage der Zuleitung der Essigdämpfe die Kammer und besichtigt die Oberfläche der Bleistreifen. Haben sich auf ihnen deutlich wahrnehmbare Tropfen gebildet, so kann man ohne weiteres Kohlensäuregas zuleiten, wobei man nur die Vorsicht gebraucht, vorerst den Zutritt der atmosphärischen Luft etwa auf die Hälfte einzuschränken. Zeigen sich jedoch auf der Oberfläche der Bleistreifen die Tropfen in einer solchen Größe, daß sie bei der geringsten Erschütterung zusammenlaufen, so schließt man die Luftzuführung einstweilen ganz ab und leitet schleunigst Kohlensäure ein, ohne aber die Zuleitung der Essigdämpfe zu unterbrechen. Mit der Gegenwart von Kohlensäure in den Kammern beginnt auch die Bildung des Bleiweißes auf den Flächen der Bleifolien, die nun so rasch fortschreitet, daß nach Verlauf von wenigen Tagen sämtliche Metallstreifen mit einer dünnen, weißen Schicht überzogen sind.

Es gilt als eine der Hauptregeln, welche bei der Beaufsichtigung der Bleiweißherstellung zu beachten sind, daß die Atmosphäre in den Kammern nicht zu trocken gehalten werde. Dieser Zustand tritt leicht ein, wenn die Zuleitung der Kohlensäure mit derjenigen des Wasserdampfes und der Essigsäure nicht gleichen Schritt hält, d. h. viel energischer erfolgt, als es mit jenen der Fall ist. Man erkennt das Vorhandensein allzu großer Trockenheit in den Kammern sofort daran, daß sich die auf den Bleifolien lagernde Schicht von Bleiweiß nicht mehr breiig oder auch nur feucht anfühlt, sondern eine trockene harte Kruste bildet, welche sich mit dem Fingernagel teilweise muschelig abbröckeln läßt. Dieser Zustand wäre als ein sicheres Anzeichen des höchsten Grades von Trockenheit in den Logen und als ein Nachteil für den weiteren günstigen Verlauf des Vorganges anzusehen, und es muß streng vermieden werden, daß er überhaupt eintritt. Man erreicht dies leicht, wenn man die Zuleitung der Kohlensäure rechtzeitig und zwar stets für mehrere Tage, unterbricht, und während dieser Zeit zugleich frische Luft in die Kammer einströmen läßt, hierdurch wird die Temperatur, welche durch die mit der Kohlensäure aus den Verbrennungsöfen zugeführten Wärme zu hoch gestiegen war, allmählich abgekühlt, und die Feuchtigkeit gewinnt infolge des ununterbrochen eingeleiteten essigsauren Wasserdampfes in verhältnismäßig kurzer Zeit wieder die Oberhand.

Aber selbst wenn wir die erwähnte Beobachtung, daß andauernde Trockenheit in den Kammern den allgemeinen Bildungsvorgang des Bleiweißes wesentlich zu stören vermag, nicht für wichtig genug ansehen wollten, um daraufhin die zweifellos mit gewissen Umständlichkeiten verknüpfte Unterbrechung der Kohlensäurezuleitung vorzunehmen, so müßte die Bildung des Bleiweißes im feuchten Zustande schon deshalb angestrebt werden, weil dadurch bei dessen Bearbeitung die für die Arbeiter bekanntlich so gesundheitsschädliche Staubbildung auf jeden Fall vermieden werden kann, eine Möglichkeit, die besonders beim holländischen Verfahren, wie wir später sehen werden, empfindlich vermißt wird und darum einen offenbaren Mangel dieser Methode bedeutet.

Ein weiteres Merkmal, das auf einen unregelmäßigen Gang in den Kammern schließen läßt, ist das Vorhandensein körniger Massen von Bleiweiß, welche sich zeitweilig auf den Metallstreifen zeigen. Wenn diese Erscheinung, hauptsächlich in unmittelbarer Nähe des Tonzylinders, wo naturgemäß nicht nur die höchste Temperatur herrscht, sondern auch die kräftigste Einwirkung des Essigs und der Kohlensäure stattfinden muß, beobachtet wird, so darf ohne weiteres angenommen werden, daß die Speisung der Kammern mit den Gasen und Dämpfen eine zu stürmische war. Man hat in solchen Fällen dann auch die Kohlensäurezuführung sofort abzubrechen und die der Essigsäure entsprechend herabzumindern, dagegen den Zutritt frischer Luft auf einige Zeit ungehindert erfolgen zu lassen. Erst allmählich beginnt man dann wieder mit einer Steigerung der Zufuhr von Essigdämpfen, bis man sich von dem normalen Gange des Bildungsverlaufs in den Kammern überzeugt hat, worauf die Luftkanäle geschlossen werden und nunmehr auch wieder Kohlensäure eingeleitet werden darf. Der natürliche Verlauf der Bleiweißbildung in den Kammern bedingt eine gleichmäßige Vorausbildung des basischen essigsauren Bleies, das dann durch das Hinzutreten bestimmter Mengen von Kohlensäuregas und Sauerstoff der Luft in das eigentliche Bleiweiß übergeführt wird, wobei als wichtiges Nebenprodukt neutrales essigsaures Bleioxyd entsteht, das sofort, unterstützt von den stets vorhandenen Wasserdämpfen, wieder auf das metallische Blei einwirkt und damit von neuem basisches Bleiacetat bildet. Das letztere erleidet dann wiederum eine Zerlegung durch die Kohlensäure usw. Wenn diese Theorie den Tatsachen entspricht, woran nicht zu zweifeln ist, so ergeben sich daraus leicht so ziemlich alle Regeln, welche für die Beaufsichtigung des Kammerbetriebes in Frage kommen und wovon wir die wichtigsten nach äußerlichen Wahrnehmungen erörtert haben. Mit Hilfe der oben aufgestellten Theorie der Bleiweißbildung läßt sich aber auch nunmehr mancher Vorgang auf die einfachste Weise erklären.

So findet vor allem die am Anfange der Arbeitsperiode erforder-

liche und allgemein übliche Zuleitung eines 8—10mal so starken Essigs, als er in den kurz darauffolgenden Phasen des Verlaufes in Wirkung treten muß, damit eine ganz sachliche Erklärung, denn die Entstehung des neuen Bleiacetats infolge der Ausfällung des vorher entstandenen basischen Salzes mittels der hinzugekommenen Kohlensäure, bedingt nunmehr naturgemäß eine weit geringere Menge an Essig, um eine Neubildung von basisch-essigsaurem Blei zu gestatten und damit die gleichmäßige Abwicklung des Bildungsvorganges von Bleiweiß weiterzuführen.

Anderseits läßt sich aber auch die Rolle, welche die Kohlensäure und die mit dieser auftretende Wärme, sowie die von außen zutretende atmosphärische Luft beim Kammerverfahren spielen, zutreffend beurteilen. Für die Beaufsichtigung des Betriebes kommen diese nur dann in Betracht, wenn ein ganz bedeutender Überschuß davon in den Kammern vorhanden ist, in welchem Falle die Neubildung des basisch-essigsauren Bleies wegen Mangels an der hierzu nötigen Feuchtigkeit zum mindesten sehr erschwert, wenn nicht ganz aufgehoben wird, wodurch naturgemäß der ganze Verlauf ins Stocken kommt. Dies ist um so leichter möglich, als sich beim normalen Verlaufe die Zuführung der atmosphärischen Luft vorzugsweise nur auf jene Menge beschränkt, welche beim Abdampfen des Essigs mit in die Bleikammern eintritt, und es bedarf aus diesem Grunde wahrscheinlich nicht einmal eines sehr bedeutenden Überschusses an Wärme, um eine Verlangsamung zu verursachen; die völlige Abgeschlossenheit der Kammern läßt den Eintritt dieses Übelstandes nur nicht immer rechtzeitig erkennen.

Um sich vom richtigen Gange des Verlaufes überzeugen zu können, ist ein öfteres Betreten der Kammern unbedingt nötig. Wegen der dort herrschenden hohen Temperatur (bis 80° C.), sowie des Vorhandenseins bedeutender Mengen von Kohlensäure und Essigdämpfen kann dies jedoch nur unter Einhaltung ganz besonderer Vorsichtsmaßregeln geschehen. Man bedient sich zu diesem Zwecke am besten eines Schutzanzuges, nebst einem Apparate für künstliche Atmung, und da die Kammern ohne Fenster sind, empfiehlt es sich, eine Laterne mitzunehmen, falls das durch die Türöffnung einfallende Licht zu einer gründlichen Besichtigung nicht ausreichen sollte.

Die Zeitdauer, innerhalb welcher die Bleiweißbildung in den Kammern beendigt werden kann, ist sehr verschieden. Wenn der Verlauf der Fabrikation im wesentlichen ein normaler war und nennenswerte Unterbrechungen nicht stattgefunden haben, so darf angenommen werden, daß eine Zeitdauer von 6, seltener 7 Wochen ausreicht, um die Fabrikation zu beendigen. Freilich kann dabei die Größe der Kammern, sowie die mehr oder weniger praktische Heizanlage eine ganz bedeutende Rolle spielen. Wenn man nach 2—3 Wochen seit Beginn der Arbeitsperiode beim Betreten der

Kammer findet, daß diejenigen Metallstreifen, welche dem allerersten Einwirken der Essig- und Kohlensäure ausgesetzt sind, also die zu unterst befindlichen, sich bereits derartig mit einer Schicht von Bleiweiß überzogen haben, daß vom Metallkern nur wenig mehr vorhanden ist, so darf man im allgemeinen auf eine weitere günstigere Abwicklung rechnen, die dann auch um so rascher von unten nach oben vorwärts schreitet, als die untersten Anteile allmählich zu Boden fallen und dadurch der Zutritt der Gase zu den übrigen freier stattfinden kann. Sind schließlich auch diese so weit angegriffen, daß sie bei der geringsten Berührung zerreißen und herunterfallen, so darf der Verlauf als beendigt angesehen werden. Man stellt daraufhin das Heizen ein und öffnet die Kammern, die sich dann in kurzer Zeit abkühlen.

Beim späteren Betreten der Kammern findet man das Bleiweiß, vermischt mit unzersetzten Bleimetallresten, zum größten Teile in Form einer lockeren, an manchen Stellen breiigen Masse vor, die mit hölzernen Schaufeln gesammelt und behufs Weiterverarbeitung in besondere Räume gebracht wird.

Es mag hier Erwähnung finden, daß man in den letzten Jahren auch vielfach versucht hat, die synthetische Essigsäure in die Bleiweißfabrikation einzuführen, ohne daß man bis jetzt zu einem abschließenden Urteil über die Zweckmäßigkeit dieser Neuerung gelangt ist.

c) Die Weiterverarbeitung des Bleiweißes.

So, wie das Bleiweiß, gleichgültig ob nach dem holländischen, Klagenfurter oder deutschen Verfahren, erhalten wird, kann es noch nicht als gangbare Handelsware dienen, und es muß daher zwecks Erzielung der gewünschten Form oder Feinheit erst noch verschiedenen Aufbereitungsverfahren unterworfen werden. Die erste Behandlung hat vor allem den Zweck, das noch im Rohbleiweiß vorhandene metallische Blei von diesem zu trennen und das Bleiweiß in eine reinere und gleichmäßige Masse überzuführen; die folgende, die hauptsächlich für die Gewinnung des reinen Bleiweißes in Pulverform von höchster Wichtigkeit ist, bezweckt die Entfernung des neutralen essigsauren Bleies durch Auswaschen. Als dritte und letzte Behandlung kommt das Formen (Mahlen, Sieben, Ausschlagen in Hütchen usw.) des ausgewaschenen oder nur geschlämmten Bleiweißes hinzu.

Während man früher das nach dem holländischen Verfahren gewonnene Bleiweiß einfach durch Abklopfen mit einem hölzernen Hammer von den nicht zersetzten Resten der Bleispiralen zu entfernen suchte, bedient man sich heutigentags zu diesem Zwecke besonderer Maschinen, z. B. der von Lefèbre, von Horn und anderen. Damit wird diese ungesunde Arbeit nicht nur bedeutend rascher

gefördert, sondern die besonders gefährliche Staubbildung kann infolge vollkommen dichten Verschlusses der betreffenden Apparate auf ein Minimum eingeschränkt werden. Die hierzu verwendeten Maschinen sind im allgemeinen nach ein und demselben Grundsatz gebaut und bestehen aus zwei oder mehreren geriffelten eisernen Walzen, zwischen welchen die mit Bleiweiß bedeckten Bleistreifen bzw. Bleispiralen hindurchgeführt werden. Durch den Druck, welchen die verstellbaren Walzen beim Drehen aufeinander ausüben, wird die Bleiweißkruste, die ja selten lose oder gar in pulverartiger Form auf dem Metalle abgelagert ist, beim Durchgehen der Bleistreifen zwischen den Walzen in schieferähnlichen Splittern abgesprengt, die in einen Kasten fallen, während die Metallstreifen auf der anderen Seite des Apparates diesen verlassen. Infolge des ruhigen und gleichmäßigen Ganges der Walzen wird die Staubbildung, wie sie bei dem offenen Abklopfen mit der Hand unvermeidlich stattfinden muß, wesentlich vermindert und eine Weiterverbreitung des giftigen Staubes durch den dichten Verschluß des Apparates sicher vermieden.

Das abgelöste Bleiweiß wurde früher unter dem Namen „Schieferweiß" ohne weitere Verarbeitung direkt in den Handel gebracht, wobei man dieser Bleiweißsorte ganz besonders hervorragende Eigenschaften in bezug auf Reinheit, Weiße, Deckkraft usw. zuschrieb. Tatsächlich konnte hier von einer etwaigen Versetzung mit Schwerspat oder anderen Zusätzen, welche den schieferartigen Bruch der reinen Farbe beeinträchtigt haben würden, nicht die Rede sein, daß aber das Schieferweiß bessere Eigenschaften vor den übrigen Bleiweißsorten voraus haben sollte, ist eine vollkommen unzutreffende Ansicht.

Das nach dem holländischen und Klagenfurter Verfahren erhaltene Bleiweiß muß, wenn es nicht, was heute nur noch selten geschieht, als „Schieferweiß" verlangt wird, mit Wasser gleichmäßig vermahlen werden. Diese Arbeit wurde früher ausschließlich auf Naßmühlen vorgenommen, die in der Hauptsache auf der gleichen Grundlage, wie unsere Abbildung Fig. 8 zeigt, gebaut sind, nur daß die hölzerne Bekleidung bedeutend niedriger gehalten und die Einführungsöffnung im Läufer mit einem blechernen Trichter versehen war. Derartige Naßmühlen stellte man in größeren Betrieben 9—12 Stück reihenförmig nebeneinander auf und nahm die Arbeit damit so vor, daß immer je drei Mühlen für sich eine bestimmte Menge bewältigten. Das Mahlgut, welches die erste Naßmühle verließ, wurde sofort auf die folgende danebenstehende geschöpft und danach auf die dritte, worauf es beim Verlassen der letzteren gewöhnlich als genügend fein angesehen wurde. Später stellte man die Naßmühlen terrassenförmig übereinander auf und leitete das die oberste Mühle verlassende Mahlgut direkt in die nächste unmittelbar darunterstehende und von da in die unterste. Heutigentags

verwendet man selten Naßmühlen obiger Bauart, sondern bedient sich vorzugsweise der Trommelmühlen, welche, nach Art der Kugelmühlen eingerichtet, innen mit Porzellanplatten bekleidet und mit Kugeln aus demselben Material oder runden Steinen versehen sind. Derartige Mühlen haben den großen Vorteil, daß jede Berührung des Bleiweißes mit Eisenteilen ausgeschlossen ist und eine verhältnismäßig erheblich raschere und zugleich feinere Mahlung erzielt werden kann.

Die Trennung des Bleiweißes, wie es nach dem deutschen Kammerverfahren erhalten wird, vom metallischen Blei kann aus dem Grunde nicht in derselben Weise, wie oben beschrieben, vorgenommen werden, weil sich die aus den Kammern kommende Masse stets in mehr oder weniger feuchtem Zustande befindet. Man muß deshalb hier die Trennung durch eine Art Abschlämmen des Bleiweißes mittels reinen Wassers bewerkstelligen. Dies kann auf verschiedene und meist höchst einfache Weise geschehen. Gewöhnlich dient dazu eine geräumige kupferne Trommel, welche mit einem durchlöcherten Mantel und einer gut verschließbaren Einfuhröffnung, durch welche die Masse zugeführt und nach dem Abschlämmen der Farbe das zurückbleibende Bleimetall wieder entleert werden kann, versehen ist. Die Trommel bewegt sich in einem wasserdichten Behälter, der auf der einen Seite mit einer Wasserzuflußöffnung und auf der anderen mit einer gleich großen Abflußöffnung ausgestattet ist, derartig, daß wenigstens ein Drittel der Mantelfläche sich stets unter Wasser befindet. Die Arbeitsausführung mit diesem Apparate ist höchst einfach und leicht verständlich. Durch die fortgesetzte Drehung der Trommel wird die Masse in steter Bewegung gehalten und durch ununterbrochenen Zutritt frischer Wassermengen das auf den Bleistreifen nur lose haftende Bleiweiß allmählich abgeschlämmt, im Wasser verteilt und mit diesem in Bottiche, die entweder direkt unter dem Apparate aufgestellt oder durch eine passende Rinne mit ihm verbunden sind, geführt. Hierbei fließt nur das in feinster Verteilung befindliche Bleiweiß ab, während sich die gröberen Teile im Apparate infolge der bedeutenden spezifischen Schwere der Farbe zu Boden setzen. Wenn kein Bleiweiß mehr aus der Trommel hervortritt, wird diese entleert, danach mit frischem Material beschickt und diese Arbeitsweise von neuem wiederholt. Das im Apparate selbst zu Boden gesunkene gröbere Bleiweiß wird von Zeit zu Zeit entleert und in derselben Weise, wie das holländische oder Klagenfurter Erzeugnis auf Naß- oder Kugelmühlen möglichst fein vermahlen. Wenn die Farbe den erforderlichen Feinheitsgrad erreicht hat, wird sie mit der im Bottich verbliebenen vereinigt und das Gemisch schließlich so lange in der schon bekannten Weise mit reinem Wasser ausgewaschen, bis entweder alles vorhandene neutrale Blei oder doch wenigstens der größte Teil davon entfernt ist. Man erkennt die Abwesenheit der genannten Verbindung daran, daß ver-

dünnte Schwefelsäure in einer filtrierten Probe der Waschwasser keinen Niederschlag mehr, bzw. nur noch eine mehr oder weniger auffällige Trübung hervorruft. Das ausgewaschene Bleiweiß wird auf Filterpressen gepumpt oder in Ermangelung einer solchen in Körben filtriert und auf der gewöhnlichen Kastenpresse abgepreßt, getrocknet und schließlich auf Kugelmühlen mit Siebvorrichtung zu einem feinen Pulver vermahlen. Man kann den Farbbrei auch in poröse Tonkästen füllen, in denen er zu einer zusammenhängenden Masse eintrocknet.

Die Waschwässer, die noch eine beträchtliche Menge von neutralem essigsaurem Blei (Bleizucker) enthalten, werden meistens noch verarbeitet, um die Bleizuckerlösung zu verwerten. Man läßt die Abwässer in Gruben laufen und zersetzt hier den Bleizucker mittels einer Sodalösung oder auch durch gemahlene Kreide. Hierbei erhält man kohlensaures Blei neben essigsaurem Natron bzw. essigsaurem Kalk, die beide in Lösung bleiben und leicht vom gefällten Bleisalz getrennt werden können. Je nachdem man bei der Sammlung der Waschwässer mit größerer oder geringerer Sorgfalt zu Werke geht und hauptsächlich auf vollkommene Reinhaltung der Sammelgrube sieht, erhält man ein reineres oder minderwertigeres Bleicarbonat, das jedoch in den seltensten Fällen so rein ist, daß es ohne Bedenken einer guten Bleiweißsorte zugemischt werden könnte, weshalb es auch vorwiegend zum Versetzen geringerer Bleiweißsorten Verwendung findet.

Zur Erzielung billiger Marken von Bleiweiß (Venetianer-, Hamburger-, Holländerweiß) wird die reine Ware in bestimmten Verhältnissen mit Schwerspat, seltener mit anderen Materialien gemischt. Es ist selbstverständlich, daß zu diesem Zwecke nur ein absolut weißer und sehr fein gemahlener Schwerspat verwendet werden darf, da sonst die rein weiße Färbung des Bleiweißes leidet. Der Zusatz des Schwerspates kann sowohl im trockenen als auch im nassen Zustande erfolgen.

Wenn das teigförmige Bleiweiß in Hütchen ausgeschlagen werden soll, kann dazu sowohl eine vollkommen ausgewaschene Bleiweißpaste verwendet werden, als auch eine solche, welche den überschüssigen Bleizucker noch zum Teil enthält. Auch das ausgewaschene Bleiweiß ist gewöhnlich so hart, daß ein Zerfallen der Hütchen nach dem Austrocknen nicht zu befürchten ist, selbst wenn dem Bleiweiß noch Schwerspat zugemischt sein sollte. Die Hütchen werden jedoch um so härter und glänzender, je mehr Bleizucker der zu ihrer Anfertigung verwendete Bleiweißteig enthält. Dasselbe gilt vom Kremserweiß, das sich von den ersteren nur durch seine Form (quadratische oder rechteckige, 1—1½ Zoll dicke plattenartige Stücke) unterscheidet. Um die Hütchen haltbarer zu machen, wird dem feuchten Teige wohl auch eine dünne Gummi- oder Mehlkleisterlösung beigemischt.

d) Französisches Verfahren (nach Thénard).

Wenn man Kohlensäure in eine gesättigte Lösung von basischem Bleiacetat, $Pb(C_2H_3O_2)_2 . 2 Pb(OH)_2$, einleitet, so werden 2 Mol. Blei als Bleiweiß (basisches Bleicarbonat) ausgefällt, während neutrales essigsaures Blei in Lösung bleibt. Wird nun diese Bleizuckerlösung mit Bleiglätte in der Wärme weiter behandelt, so nimmt sie davon eine gewisse Menge auf, wobei eine Neubildung von basisch-essigsaurem Bleioxyd stattfindet, das beim Behandeln mit Kohlensäure genau dasselbe Verhalten zeigt. Es bildet sich wiederum Bleiweiß und neutrales essigsaures Blei, welch letzteres von neuem mit Bleiglätte gesättigt werden kann usw.

Dieses wechselseitige Verhalten zwischen basischem Bleiacetat und Kohlensäure einerseits und Bleizucker und Bleiglätte anderseits ist schon seit langem durch Thénard (1801) bekannt. Es machten Brechot und Leseur, und später Roard zu Clichy davon Gebrauch zur fabrikmäßigen Darstellung von Bleiweiß, und ihr Verfahren, zuerst an einigen Orten Frankreichs ausgeübt, ist heute allgemein unter dem Namen „französisches Bleiweißverfahren" bekannt.

Obgleich die Ausführung dieser Methode, gegenüber den bis jetzt beschriebenen, eine unverhältnismäßig kürzere Zeit in Anspruch nimmt und außerdem auch noch ein bedeutend weißeres Produkt liefert, hat sich, wie schon früher bemerkt, das französische Bleiweißverfahren doch nicht so verbreiten können, wie z. B. das deutsche, aus Gründen, die schon in der Einleitung näher erörtert wurden.

Da beim französischen Bleiweißverfahren das basisch-essigsaure Bleioxyd als Ausgangsmaterial dient, so wollen wir uns mit dessen Herstellung zuerst befassen. Zur Gewinnung des basischen Bleiacetates stehen drei Wege offen, und zwar können wir 1. metallisches Blei mit der entsprechenden Menge reiner Essigsäure behandeln; 2. können wir an Stelle des metallischen Bleies auch Bleiglätte (Silberglätte, Bleioxyd) treten lassen, und 3. können wir eine wässerige Auflösung von kristallisiertem Bleizucker so lange mit Bleiglätte kochen, bis sie vollkommen gesättigt, d. h. in die basische Verbindung übergegangen ist.

Es ist zur Erzielung eines rein weißen basischen Bleicarbonates eine Hauptbedingung, daß zur Herstellung des basischen Bleiacetates, gleichgültig, ob man hierbei mit Silberglätte oder mit metallischem Blei arbeitet, stets ein vollkommen reiner Essig verwendet werde. Am zuverlässigsten ist es daher, wenn man mit Rücksicht auf den Preis des kristallisierten Bleizuckers in der Lage ist, diesen gleich von vornherein zur Herstellung des basischen Bleiacetates anzuwenden, weil er im Handel wohl selten mit nennenswerten Verunreinigungen anzutreffen ist.

Um das metallische Blei ohne Mühe und Zeitverlust in Essigsäure zu lösen, ist es nötig, daß es vor allem in eine die Lösung begünstigende Form übergeführt werde. Man verwendet deshalb am

besten sogenannte Bleigranalien, die man sich auf einfachste Weise dadurch herstellt, daß man das geschmolzene Blei durch ein flaches Gefäß mit siebartigem Boden in kaltes Wasser gießt. Die Arbeitsweise mit dem so vorbereiteten metallischen Blei ist nun folgende. In einem mäßig großen Holzbottich — 1,5 m innerer Höhe und 1,25—1,40 m Durchmesser — wird etwa 25—30 cm über dem Boden ein zweiter, mit einer großen Anzahl erbsengroßer Löcher versehener Boden angebracht, auf welchem die Bleigranalien so lose aufgeschichtet werden, daß eine stete und möglichst freie Durchlüftung zwischen ihnen erfolgen kann. Der Bottich ist direkt über dem eigentlichen Boden in der schon bekannten Weise mit einer Entleerungsvorrichtung ausgestattet, mit deren Hilfe die im Bottich befindliche Flüssigkeit je nach Bedarf in einen zweiten, direkt unter diesem stehenden Sammelbottich abgelassen werden kann. In größeren Betrieben stellt man behufs rascherer Bewältigung der Lösungsarbeit rings um das genannte Sammelgefäß, das dann eben auch entsprechend groß sein muß, noch mehrere gleich große Bottiche mit der beschriebenen Inneneinrichtung auf, wobei man dafür Sorge tragen muß, daß zwischen den einzelnen Bottichen genügend freier Raum bleibt, um ungehindert die erforderlichen Hantierungen vornehmen zu können. Eine vollständige Lösung des metallischen Bleies in Essigsäure findet sicher nur dann statt, wenn der Zutritt einer hinreichenden Menge atmosphärischer Luft erfolgen kann, wobei deren Sauerstoff unter bedeutender Wärmeentwicklung das Metall oxydiert und damit den Lösungsvorgang wesentlich unterstützt. Beim richtigen Gange des Verfahrens muß also diesem Umstande ganz besondere Aufmerksamkeit zugewendet werden. Man schlägt deshalb zweckmäßig folgenden Weg ein. Die im Bottich befindlichen Bleigranalien werden allmählich mit so viel Essigsäure übergossen, bis sie schließlich ganz davon bedeckt sind. Nach Verlauf einer halben Stunde etwa, während welcher die Flüssigkeit ruhig im Bottich gestanden hat, läßt man sie vollständig in den unteren Sammelbottich abfließen, worauf meistens sofort die Oxydation des zurückbleibenden, noch mit Essig benetzten Metalles beginnt. In dem Maße, wie diese fortschreitet, nimmt auch die damit verbundene Wärmeentwicklung zu, wobei das allmählich immer lebhafter werdende Aufsteigen heißer Dämpfe als sicheres Anzeichen für den richtigen Verlauf des Vorganges dienen kann. Wenn die Temperatur den höchsten Grad erreicht hat, was man bei einiger Übung bald mit Sicherheit feststellen kann, wird die Flüssigkeit aus dem Sammelbottich von neuem auf die Bleigranalien gefüllt und diese wiederum ca. 30 Minuten der Einwirkung des Essigs überlassen. Kurz nach Entfernung der Flüssigkeit erfolgt neuerdings unter lebhafter Wärmeentwicklung eine Oxydation des metallischen Bleies, worauf im geeigneten Zeitpunkt das Übergießen mit der Flüssigkeit im Sammelbottich wiederholt wird. Dies Verfahren wird so lange in

derselben Weise fortgesetzt, bis die Bleiacetatlösung die richtige Konzentration angenommen hat, d. h. vollständig gesättigt und somit zur Behandlung mit Kohlensäure geeignet ist. Arbeitet man mit mehreren Bottichen, so ist die Arbeitsweise dieselbe, nur hat man dann dafür Sorge zu tragen, daß der Betrieb ein ununterbrochener sei. Wenn sich das Blei im Bottich bis auf einen geringen Rest gelöst hat, unterbricht man den Arbeitsgang, entleert den Bottich und wäscht den Bleirückstand mit kaltem Wasser aus. Bei einer neuen Beschickung mit frischen Bleigranalien wird dann der verbliebene Rest zugemischt.

Die Auflösung der Bleiglätte in Essig oder Bleizucker verläuft wegen der leichteren Löslichkeit dieser Verbindung weit einfacher und rascher, aus welchem Grunde man auch beim französischen Bleiweißverfahren dieses Material mit Vorliebe zur Herstellung des basischen Bleiacetates verwendet. Der Preisunterschied zwischen dem metallischen Blei und der Bleiglätte, der übrigens nur ein geringer ist, wird durch die Ersparnis an Arbeitslohn infolge des glatten und rascheren Verlaufes des Lösungsprozesses ausgeglichen. Die Lösungsarbeit wird hier ebenfalls am besten in einem geräumigen Holzbottich vorgenommen, der mit einem Dampfzuleitungsrohre aus Kupfer oder Blei versehen ist. Der Bottich wird mit der abgewogenen Essig- oder Bleizuckermenge beschickt, reines Wasser zugefügt und die Dampfzuleitung geöffnet. Wenn der verdünnte Essig eine Temperatur von 50—60° C. angenommen hat, kann man mit der Zugabe der Bleiglätte, die zu einem feinen Pulver vermahlen sein muß, beginnen. Arbeitet man mit Bleizucker, so muß dessen Lösung erst lebhaft kochen, bevor die Glätte zugegeben werden darf, weil diese sich sonst leicht so fest zu Boden setzt, daß ihre Entfernung von dort nur mit den größten Schwierigkeiten gelingt. Während der Dauer der Lösung ist ohne Unterbrechung für ein gründliches Umrühren der Flüssigkeit Sorge zu tragen. Es ist ratsam, die Glätte nicht mit einem Male in die kochende Flüssigkeit zu bringen, sondern sie schaufelweise und in schüttelnder Bewegung allmählich zuzufügen und zwar so viel, als eben noch gelöst wird. Ein geringer Überschuß an Bleiglätte ist zulässig, unter gewissen Umständen sogar geboten, jedoch versäume man nicht, während der Zugabe die steigende Konzentration der Lösung mit dem Aräometer aufmerksam zu verfolgen. So lange sich nämlich die Aräometergrade in aufsteigender Bewegung befinden, kann von einer Beendigung des Verlaufes noch nicht die Rede sein, es ist dies vielmehr ein Zeichen, daß die Lösung immer noch Bleiglätte aufzunehmen vermag. Bleibt dagegen das Aräometer stehen, so unterbricht man die Zugabe der Glätte und betrachtet den Lösungsvorgang als beendet. Andernfalls würde man durch Abscheidung basischer Verbindungen Lösungen von geringerem Bleigehalte erzielen, deren Vorhandensein durch Sinken der Aräometergrade angezeigt wird. Sollte durch irgend-

einen Zufall oder eine Unachtsamkeit dieser Zustand eingetreten sein, so läßt sich die Lösung durch Zugabe einer geringen Menge Essig bzw. Bleizucker leicht wieder auf den richtigen Konzentrationsgrad bringen. Wenn man einmal den Fassungsraum des Arbeitsbottichs genau kennt und sich gewöhnt hat, immer mit denselben Mengen zu arbeiten, so ist es bei einiger Aufmerksamkeit gar nicht so schwierig, die Beendigung der Reaktion genau festzustellen.

Die Lösungen des basischen Bleiacetats, gleichgültig, ob sie mit metallischem Blei oder mit Bleiglätte hergestellt wurden, müssen, bevor sie Verwendung finden können, in besonderen Gefäßen durch Absetzen aller beigemischten Fremdkörper vollständig geklärt werden.

Die Herstellung der Kohlensäure geschieht bei dem französischen Bleiweißverfahren im allgemeinen in derselben Weise, wie dies schon bei der Klagenfurter und der deutschen Methode erläutert wurde. Bedingung ist hier jedoch, daß das Gas unter einem bestimmten Drucke, welcher dem der Flüssigkeitshöhe der Bleiacetatlösung das Gleichgewicht hält oder besser noch ihn übertrifft, in die zu fällende Lösung ströme. Dieser Druck wird durch Ansaugen der Kohlensäure mittels Ventilatoren erzielt, welche das Gas, nachdem es zuvor durch verschiedene Reinigungsvorrichtungen gegangen ist, entweder in Gasbehältern über Wasser sammeln oder aber auch direkt in die zu fällende Bleiacetatlösung pressen. Im ersteren Falle strömt es ebenfalls unter einem gewissen Drucke, der sich nach Belieben regeln läßt, aus dem Gasbehälter durch dicht schließende Rohre aus Eisen nach dem Fällbottich. Die genannten Druckvorrichtungen müssen stets vorhanden sein, gleichgültig, ob man mit natürlicher, der Erde entweichender Kohlensäure oder aber mit künstlich erzeugter zu arbeiten hat. In neuerer Zeit verwendet man jedoch bequemer verdichtete Kohlensäure, die in sogenannten Bomben von den chemischen Fabriken direkt, und zwar in sehr reinem Zustande, versandt wird. Hierdurch werden dann alle oben erwähnten, zumeist sehr umständlichen und darum recht teuren Vorrichtungen insofern überflüssig, als die die Kohlensäure enthaltenden Apparate direkt mit dem Fällungsapparat verbunden werden können, und die in den Kohlensäureapparaten vorhandene Spannung eine derartige ist, daß sie den Druck der Flüssigkeitssäule mit Leichtigkeit überwindet.

Den eigentlichen Gang des Fällungsverfahrens, wie sie in zweckmäßig eingerichteten modernen Bleiweißfabriken vorgenommen wird, veranschaulicht uns deutlich Fig. 54. In dem Holzbottich H, der mit einem mechanischen Rührwerke ausgestattet ist, wird die Herstellung der basischen Bleiacetatlösung mittels Bleiglätte und Essig, bzw. Bleizucker und Bleiglätte bewirkt, welcher Vorgang mittels zuströmenden direkten Dampfes durch das Rohr R je nach Bedarf beschleunigt werden kann. Die fertige Lösung gelangt durch einen Hahn in den unmittelbar unter dem Bottich H aufgestellten

Klärbottich K, wo sie so lange verweilt, bis sich alle in der Flüssigkeit vorhandenen unlöslichen Stoffe zu Boden gesetzt haben. Während dies geschieht, beschickt man den Bottich H von neuem mit Bleiglätte und Essig und stellt sich in derselben Weise eine weitere Lösung von basischem Bleiacetat her. Aus dem Behälter K, der mit gut verzinntem Kupferblech ausgekleidet werden kann, fließt die zuerst bereitete und nunmehr völlig geklärte Lösung in das eigentliche Fällungsgefäß, einen geräumigen, mit gut schließendem Deckel versehenen Kasten F, welcher aus 6—7 cm dicken Bohlen von Tannenholz zusammengefügt ist. Durch den Deckel des Kastens werden eine große Anzahl dünner Röhren (in größeren Betrieben bringt man deren 600—800 Stück an) in das Innere eingeführt, die alle mit dem Hauptrohre O, das zur Zuleitung der Kohlensäure dient, verbunden sind und etwa 35 bis 40 cm tief in die im Kasten befindliche Bleiacetatlösung eintauchen. Wenn man mit flüssiger Kohlensäure arbeitet, so werden die diese enthaltenden Apparate mit dem Rohre O verschraubt und dann einfach durch Öffnen der Ventile die Zuführung des Gases in beliebig starkem Strome bewerk-

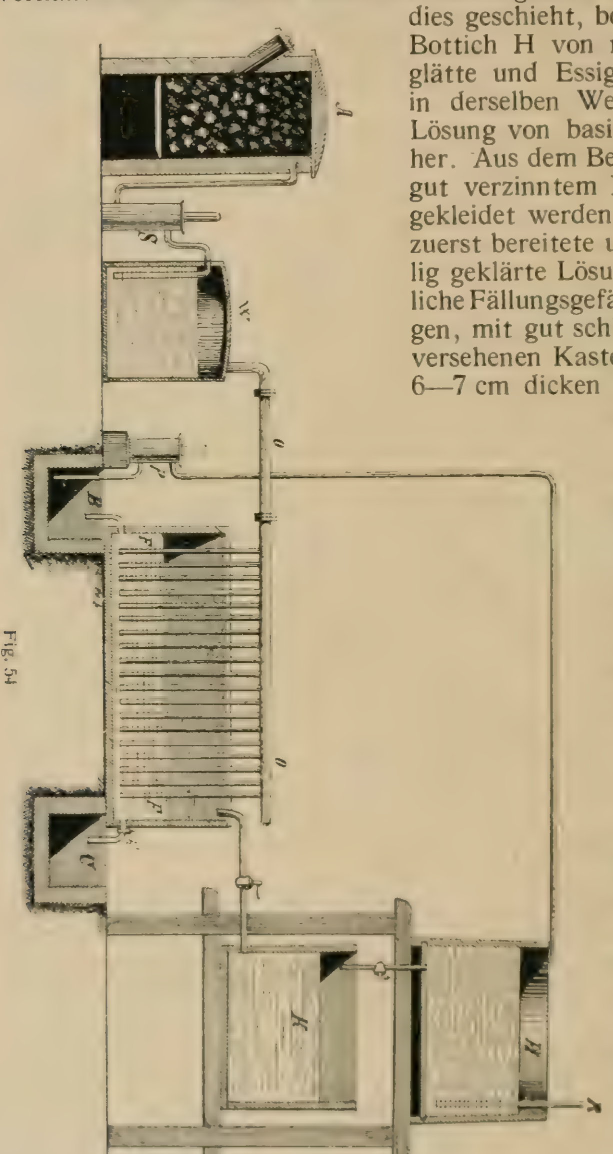


Fig. 54

stelligt. Verwendet man jedoch eine durch Verbrennen von Koks erzeugte Kohlensäure, so wird zwischen dem das Gas liefernden Ofen A und dem Zuleitungsrohre O eine Saug- und Druckpumpe S, verbunden mit einer Waschvorrichtung W, eingeschaltet, wie dies aus der Zeichnung hervorgeht. Die Ausfällung und das Absetzen des Bleiweißes kann je nach der Menge des angewendeten basischen Bleiacetats bzw. der Größe der vorhandenen Einrichtungen in 10 bis 14 Stunden als beendet angesehen werden.

Da die Kohlensäure, wie schon bekannt, aus der basischen Bleiacetatlösung nur das als Base vorhandene Bleioxyd niederschlägt, so wäre, sobald dieser Zustand eingetreten ist, eine weitere Zuleitung von Kohlensäure zwecklos, und man hat zur Vermeidung von Unkosten den ganzen Vorgang durch zeitweilige Probenentnahmen genau zu beaufsichtigen. Wenn die Flüssigkeit im Fällbehälter anfängt, blaues Lackmuspapier zu röten, so neigt sich der Niederschlagsprozeß seinem Ende zu, zeigt das Papier dagegen eine ausgesprochene dauernde Rötung, so findet eine Ausfällung von Blei durch die Kohlensäure überhaupt nicht mehr statt, und ist deren Zuleitung dann sofort zu unterbrechen.

Nachdem sich das ausgefällte Bleiweiß im Fällbehälter zu Boden gesetzt hat, wird die darüberstehende klare Flüssigkeit, welche aus neutralem Bleiacetat besteht, in den Kasten B abgelassen, von wo sie mittels der Pumpe P in den Bottich H zurückbefördert und neuerdings durch Zugabe der entsprechenden Menge Bleiglätte auf basisches Bleiacetat verarbeitet werden kann. Das gefällte Bleiweiß gelangt durch den Hahn h' in den Behälter C und wird von hier mittels Filterpressen von der ihm noch anhaftenden neutralen Bleiacetatlösung getrennt, welche der im Bottich H schon befindlichen Lösung zugefügt wird. Das Auswaschen des Bleiweißes kann zweckmäßig auf der Filterpresse selbst vorgenommen werden, wobei die entstehenden Waschwasser für die Weiterbearbeitung wertlos sind. Im übrigen ist die nun folgende Behandlung des feuchten Bleiweißes nach dem Verlassen der Filterpresse genau dieselbe, wie beim Klagenfurter oder deutschen Verfahren.

Statt des oben beschriebenen Fällkastens würde sich natürlich auch eine größere Anzahl von Fällbottichen verwenden lassen, die mit festschließenden Deckeln versehen sind, durch welche die Zuleitung der Kohlensäure vermittels eines einzigen Rohres in die basische Bleiacetatlösung bewerkstelligt werden könnte. Dieses Rohr wird dicht über den Boden des Bottichs in mehreren schneckenförmigen Windungen geführt, wodurch die Kohlensäure, die das am Ende geschlossene Rohr durch eine große Anzahl winziger Öffnungen verläßt, gezwungen wird, in alle Teile des Bottichinhaltes zu gelangen. Bei einem regelmäßigen Betriebe ist dann die Kohlensäurezuleitung, nachdem die Fällung des Bleiweißes im ersten Bottich vollendet ist, mit dem Leitungsrohre des zweiten zu verbinden und dort die Fällung

vorzunehmen, während der Niederschlag im ersten Bottich genügend Zeit hat, sich vollkommen abzusetzen. In gleicher Weise verfährt man mit dem Inhalte der übrigen Bottiche, wodurch ein ununterbrochener Betrieb aufrecht erhalten werden kann.

Wenn man nicht mit flüssiger Kohlensäure arbeitet, so ist es mit Rücksicht auf die Gesundheit der Arbeiter Bedingung, daß die Aufstellung der ganzen Einrichtung in luftigen, gut ventilierbaren Räumen geschieht, weil die durch Verbrennen von Kohle erzeugte Kohlensäure bedeutende Mengen von giftigem Kohlenoxydgas, das bei der Fällung des Bleiweißes nicht in Aktion tritt, mit sich führt, und das demnach bei undichtem Verschlusse der Bottiche in den Arbeitsraum gelangt, wo es die unheilvollsten Wirkungen ausüben kann. Aus diesem Grunde ist jeder Fällbottich mit einem Abzugsrohre, welches das Kohlenoxydgas ins Freie oder in einen Schornstein leitet, zu versehen.

In einer Fabrik am Laachersee verwendet man natürliche, dem Boden entströmende Kohlensäure. Diese wird durch eine Pumpe in einen etwa 3¾ m hohen Turm unten eingeführt, von dessen siebartig durchlöcherter Decke eine starke Lösung von basisch essigsaurem Blei heruntertropft.

Hat man zum Trennen des Bleiweißes von dem neutralen Bleiacetat keine Filterpresse zur Verfügung, so läßt sich diese Verrichtung natürlich auch auf geräumigen, in Fig. 9 abgebildeten Tenakeln vornehmen. Die durch das Filter gehende Flüssigkeit ist aufzufangen, um auf basisches Bleiacetat in der bekannten Weise verarbeitet zu werden.

Die Ausbeute sollte rund 129 Teile Bleiweiß auf 100 Teile Blei erreichen können, im allgemeinen wird man aber nicht höher als auf 126—127 Teile kommen.

Einen gewissermaßen selbsttätig arbeitenden Bleiweißerzeugungsapparat hat die Union Lead & Oil Company in New York gebaut, auf den sie das D. R. P. 169376 erhalten hat. Gebrüder Heyl & Co. und Dr. Wultze stellen nach den D.R.P. 170024 und 173105 Niederschlagsbleiweiß, wesentlich aus Carbonat bestehend, her, indem sie in eine Lösung von normalem Bleiacetat Kohlensäure unter Druck einleiten. Besonders deckkräftiges Bleiweiß (und andere Farben) stellt Fröhlich nach D. R. P. 178983 durch Fällung von Bleilösungen in Gegenwart von Kolloiden her.

Das Trocknen des Bleiweißes geschieht in zwei Verrichtungen. Zunächst wird das feuchte Material in Töpfen in einen großen, bis auf ca. 30° C. erwärmten Trockenraum auf Regalen aufgestellt. Dieser Raum besitzt starke Ventilation, die durch einen Schornsteinabzug oder auch künstlich erzielt wird. Im Winter wird der Raum geheizt, im Sommer meist ohne künstliche Erwärmung gearbeitet. Das Trocknen wird so vorsichtig vorgenommen, um zu verhüten, daß die Farbbrote in den Töpfen reißen, was bei zu schneller

und plötzlicher und zu hoher Erwärmung der Fall sein würde. Nach einigen Tagen sind die Farbbrote so weit vorgetrocknet, daß sie durch Umstülpen der Töpfe auf Bretter übertragen werden können, wobei die nicht gerissenen Brote ihre Form behalten. Die Vollendung des Trocknens wird dann in einem anderen bis auf 30° C. erwärmten Raume vorgenommen.

Die in trockenem Zustande in ihrer Form tadellos erhaltenen Brote, Platten usw. werden dann direkt in Papier eingewickelt und so in den Handel gebracht, die zerfallenen Brote werden pulverisiert und gelangen in dieser Form zum Verkauf.

Zum Schutze der Arbeiter gegen den Bleistaub beim Hantieren mit der Farbe hat Büsing einen Kanaltrockenofen angegeben. In diesem wird das aus den Filterpressen kommende feuchte Produkt auf Wagen durch einen Kanal geführt, der an der Eintrittsöffnung ca. 30°, am Ende ca. 80° warm ist; während des langsamen Durchfahrens dieses Kanals trocknet das Bleiweiß und gelangt am Ende in eine Packeinrichtung, die eine dicht verschlossene, nach oben in einen Schlot mündende Kammer darstellt. Von den Wagen wird hier das Bleiweiß in Fässer gestürzt und kann darin durch eine Stampfvorrichtung festgepreßt werden. Dies alles geschieht, ohne daß die Arbeiter unter Staubentwicklung zu leiden haben.

Wo diese Einrichtung nicht besteht, wird der beim Packen entstehende Staub durch Exhaustoren abgesaugt, die Fässer auch auf Rüttelvorrichtungen aufgestellt, um fest verpackt zu werden, wobei sie mit feuchten Tüchern bedeckt sind.

Max König in Alfeld hat ein besonderes Verfahren zum Trocknen von Bleiweiß unter Nr. 137907 patentiert erhalten, welches zwar ziemlich umständlich ist und eine größere Apparatur erfordert, aber auch dem wichtigen Zwecke entspricht, daß die direkte Berührung der Arbeiter mit dem Trockengute vermieden wird. Die Filterrahmen aus den Pressen werden hiernach mit den Farbkuchen mechanisch in geeignet eingerichtete Trockenkammern gebracht und die getrocknete Farbe ebenfalls mechanisch in die Sammelbehälter geführt.

Außer den im vorstehenden besprochenen Verfahren sind eine Menge Vorschläge zur beschleunigten Herstellung von Bleiweiß an die Öffentlichkeit gelangt, inwieweit diese jedoch wirklich wirtschaftliche Fabrikationsmethoden darstellen, entzieht sich meist noch einer zuverlässigen Kontrolle. Es darf jedoch mit einiger Sicherheit angenommen werden, daß fast alle gemachten Vorschläge zur Vereinfachung der Bleiweißgewinnung zu einem Produkte führen, das, nach der Theorie des stattfindenden chemischen Vorganges, im wesentlichen nur aus neutralem kohlensaurem Blei, nicht aber aus eigentlichem Bleiweiß besteht, ein Umstand, der wahrscheinlich einer allgemeineren Anwendung der angeregten Methoden ebenso hinderlich wird, wie es beim französischen Verfahren der Fall ist.

Es ist begreiflich, daß mit Rücksicht auf die vielseitige Ver-

wendung, welche das Bleiweiß findet, die Versuche zu seiner billigeren und praktischeren Herstellung von jeher mit Eifer betrieben worden sind. Jedoch ist es bisher nicht gelungen, ein Produkt zu erzielen, das dem nach dem holländischen Verfahren hergestellten in allen Eigenschaften gleichkäme. Daher soll in folgendem nur kurz und der Vollständigkeit wegen ein Überblick über die wichtigsten anderweiten Verfahren der Bleiweißfabrikation gegeben werden.

Das in der Kattundruckerei bei der Herstellung der Rotbeize abfallende Bleisulfat ist verschiedentlich als Ausgangsmaterial für die Bleiweißfabrikation verwendet worden. Nach Payen behandelt man es mit Ammonium- oder Natriumcarbonat, wobei sich Bleicarbonat und Alkalisulfat bilden. Puissant kocht das Bleisulfat mit Soda und leitet Kohlensäure ein. Die so gewonnenen Produkte sind aber in ihrer Zusammensetzung, weil sie keine basischen Verbindungen darstellen, vom echten Bleiweiß stark abweichend.

Eine ganze Reihe von Verfahren gründet sich auf die Verwendung kohlensaurer Alkalien.

Pattison läßt auf Chlorblei Magnesiumcarbonat wirken und gewinnt so zunächst ein aus Bleicarbonat und Bleioxychlorid bestehendes Produkt. Zur Zersetzung des Chlorids findet eine nachträgliche Behandlung mit Natriumhydroxyd statt, wobei Chlornatrium und Bleihydroxyd entstehen, so daß hier also ein basisches Carbonat gewonnen wird.

Nach Bronners D.R.P. 52262 wird Bleisulfat mit Natronlauge erwärmt, wodurch sich basisches Bleisulfat bildet. Dieses mit Natriumcarbonat erwärmt, geht in basisches Carbonat über, z. B.:

$$2\,PbSO_4,\,Pb(OH)_2 + 2\,Na_2CO_3 = 2\,PbCO_3.Pb(OH)_2 + 2\,Na_2SO_4.$$

Montgomery in St. Louis hat ein Verfahren zur Bleiweißbereitung ausgearbeitet, nach welchem in einer geschlossenen Kammer gleichzeitig geschmolzenes Blei und Wasserstrahlen eingeblasen und zerstäubt werden. Das so entstehende Gemenge wird zunächst in einer Mischmaschine innig gemischt, sodann in einer Carbonisierungstrommel behandelt und endlich fein vermahlen.

Die Verbesserung der Bleiweißfabrikation ist noch heute der Gegenstand zahlloser Neuerungen, Vorschläge und Versuche, die teils in der Fachliteratur veröffentlicht, teils zum Patente angemeldet und zugelassen wurden. Inwieweit wenigstens einzelne davon eine tatsächliche Verbesserung der älteren Verfahren bedeuten, ist seither jedoch nicht bekannt geworden.

Sehr zahlreich und interessant sind die Versuche, welche zur elektrolytischen Darstellung von Bleiweiß angestellt wurden und zum Teil so erfolgreich schienen, daß große Fabrikanlagen nach diesem neuen Verfahren eingerichtet wurden und danach gearbeitet haben. Es zeigte sich aber auch hier, daß die Zusammensetzung und die Eigenschaften des holländischen Bleiweißes sich auf elektro-

lytischem Wege nicht erreichen ließen, so daß man diese Verfahren wieder verlassen mußte.

Auf elektrolytischem Wege hat man Bleiweiß entweder indirekt oder direkt gewonnen.

Browne und Chaplin verwenden eine Lösung von salpetersaurem Natron von 10° Bé, welche in einem durch eine poröse Scheidewand in zwei Teile geteilten Bottich elektrolysiert wird. Der positive Pol wird durch einen Bleiblock, der negative durch eine Kupferplatte gebildet. Der elektrische Strom zersetzt das Natriumnitrat und bildet am positiven Pol salpetersaures Blei, am negativen Pol Ätznatron. Bei gegenseitiger Einwirkung dieser beiden Lösungen entsteht Bleihydroxyd neben Natriumnitrat. Das Bleihydroxyd wird dann durch Natriumcarbonat in Bleicarbonat umgesetzt, wobei wieder Natriumhydroxyd frei wird, in dessen Lösung Kohlensäure eingeleitet wird, um das so entstehende Natriumcarbonat für die fernere Umsetzung zu gewinnen. Da auch der größte Teil des Natriumnitrats wieder gewonnen wird, so ist das Verfahren, bei dem eigentlich nur die Bleianode verbraucht wird, ein recht wohlfeiles und praktisches.

Nach Tibbits Patent gewinnt man direkt Bleiweiß, wenn man eine Mischung von Natriumnitrat und Ammoniumcarbonat mit einer Bleianode unter Einleiten von Kohlensäure während des Vorganges elektrolysiert; das zunächst ausfallende Bleihydroxyd geht in Carbonat über.

Oettli elektrolysiert eine einprozentige Kochsalzlösung mit Bleielektroden, das ausfallende Bleihydroxyd nimmt Kohlensäure aus einem durchgeleiteten Kohlensäurestrom auf, setzt sich in Bleicarbonat um und Chlornatrium bildet sich wieder zurück. Das abgeschiedene Bleicarbonat wird dann in einem anderen Gefäß nochmals mit Kohlensäure behandelt.

Die elektrolytischen Verfahren würden den Vorteil haben, daß sie einen ununterbrochenen Betrieb gestatten und mit verhältnismäßig außerordentlich geringen Verlusten arbeiten. Dabei liefern sie in kurzer Zeit große Mengen fertigen Produktes von außerordentlicher Feinheit und reiner Weiße. Ein Vorteil besteht auch darin, daß das Blei in der Form, wie es aus der Hütte kommt, direkt verarbeitet werden kann, ohne erst umgeformt zu werden; endlich bringen diese Verfahren ganz erhebliche Ersparnisse an Raum, Material und Arbeitskräften mit sich. Immerhin haben sich die elektrolytisch gewonnenen Bleiweißsorten in bezug auf ihre Deckfähigkeit und Farbkraft dem holländischen nicht als ebenbürtig erwiesen und dieses bisher nicht verdrängen können.

e) Eigenschaften des Bleiweißes.

Bleiweiß besteht der chemischen Zusammensetzung nach aus basisch kohlensaurem Bleioxyd von der Formel $2\ PbCO_3Pb(OH)_2$. Der Gehalt an Bleioxyd schwankt bei den verschiedenen Sorten

zwischen 83,75 und 86,78%, der der Kohlensäure zwischen 11 und 16%, der des Wassers in der Handelsware zwischen 1 und 2½%, aus Ursachen, die wahrscheinlich durch die abweichenden Darstellungsmethoden bedingt werden. Bleiweiß besitzt eine gelblichweiße bis rein weiße Färbung, ist geschmack- und geruchlos und übertrifft alle bis jetzt bekannten weißen Farben an Deckkraft. Es ist in Wasser ganz unlöslich, löst sich im reinen Zustande jedoch leicht und vollkommen in Salpetersäure und starker Essigsäure unter lebhaftem Aufbrausen, das durch die dabei frei werdende Kohlensäure verursacht wird. Auch Natronlauge bewirkt völlige Lösung. In stark verdünnter oder in kochender Chlorwasserstoffsäure ist reines Bleiweiß ebenfalls löslich, doch scheiden sich aus dieser Lösung beim Erkalten lange, nadelförmige Kristalle aus, welche aus Chlorblei bestehen. Versetzt man Lösungen von Bleiweiß mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium, so fällt schwarzes Schwefelblei aus; Schwefelsäure fällt weißes Bleisulfat, Chromsäure aus neutraler Lösung gelbes Bleichromat.

Erhitzt man Bleiweiß auf ca. 400° C., so verflüchtigt sich die Kohlensäure und es entsteht Bleioxyd.

In der fein verriebenen, bei 105° C. getrockneten Farbe bestimmt man den Gehalt an Kohlensäure im Bunsenschen Apparat; zur Bestimmung des Bleigehaltes löst man 2 g Farbe in 150 ccm verdünnter Salzsäure bei 50° C. und legt ein Stück blankes Zink hinein. Man kann das auf diese Weise zu Metall reduzierte Blei direkt dem Gewichte nach bestimmen.

Bezüglich der Deckfähigkeit zeigen die verschiedenen Bleiweißsorten, je nach Art ihrer Herstellung ganz wesentliche Unterschiede, und es ist besonders das französische Bleiweiß, welches in dieser Beziehung dem deutschen und noch mehr dem holländischen Fabrikat bedeutend nachsteht. Anderseits muß jedoch bemerkt werden, daß das nach dem französischen Verfahren hergestellte Bleiweiß von reinerer und leuchtenderer Weiße als das allerdings erheblich deckkräftigere holländische Bleiweiß ist, was wohl damit zusammenhängt, daß die bei dem letzteren Verfahren verwendeten Materialien zur Erzeugung der Wärme und der Kohlensäure stets auch gewisse Mengen von Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium entbinden. Wie schon früher bemerkt, ist dieses abweichende Verhalten der einzelnen Bleiweißsorten wahrscheinlich in dem größeren oder geringeren Gehalte an Bleihydrat [$Pb(OH)_2$] begründet und es muß angenommen werden, daß die geringere Dichtigkeit des französischen Bleiweißes, infolge deren es mehr Öl als das gleiche Volumen des deutschen oder holländischen Produktes aufnimmt, ebenfalls auf diesem Umstande beruht.

Zuweilen nimmt man an Bleiweiß einen rosafarbenen Ton wahr, ein solcher rührt von einem geringen Gehalt an Silber her; nach Briegel soll ein Kupfergehalt die Ursache sein. Versuche von

Bannow und Krämer scheinen ergeben zu haben, daß bei unzureichendem Lichtzutritt sich Bleisuboxyd als rote Verbindung bildet. Endlich behauptet Lorscheid, daß ein Mangel an Kohlensäure die Färbung bewirkt.

Die geringeren Bleiweißsorten erhalten gewöhnlich, um eine billigere Preislage zu erzielen, einen Zusatz von Schwerspat, jedoch ist diese Beimischung nicht als eine Verfälschung anzusehen, wenn, wie es die deutschen Fabriken tun, dem Käufer diese Verschneidung nicht verheimlicht wird. In diesem Falle sind denn auch besondere Bezeichnungen, wie Venetianer- oder Hamburgerweiß üblich. Die größte Menge Bleiweiß wird heute wohl in technisch reinem Zustande verkauft. Wenn man im Zweifel ist, ob man eine reine oder schwerspathaltige Bleiweißsorte vor sich hat, so löst man eine kleine Probe davon in verdünnter Salpeter- oder Essigsäure. Bleibt in der Lösung nach deren Erwärmung ein Rückstand, so rührt er von dem beigemischten Spate oder sonst einem Surrogat, das in der Säure unlöslich ist, her.

Außer Schwerspat und Blanc fixe sind auch Bleisulfat, Zinkweiß, Kaolin, Kreide, Gips als Surrogate im Gebrauch. Zur Erzielung reiner Weiße wird solchen Mischungen oft etwas Indigo zugesetzt.

Bleiweiß findet in der Technik fast ausschließlich als Ölfarbe Verwendung. Für die Erzielung eines schön weißen Anstrichs scheint der Einfluß des Sonnenlichtes während und nach dem Trocknen der Ölschicht von besonderer Wichtigkeit zu sein, was schon daraus gefolgert werden darf, daß die Bleiweißanstriche, selbst in mäßiger Dunkelheit, rasch gelb werden, während sich die ursprünglich milchweiße Färbung meistens jedoch wieder einstellt, wenn die vergilbten Flächen längere Zeit dem Lichte ausgesetzt worden sind. Durch Schwefelwasserstoff wird Bleiweiß sowohl im trockenen Zustande als auch in seinen Aufstrichen schnell geschwärzt, indem es in schwarzes Schwefelblei übergeht. Diese störende Empfindlichkeit des Bleiweißes gegen Schwefelwasserstoffgas ist hauptsächlich die Ursache, weshalb man sich bemühte, einen Ersatz dafür zu finden, was bis heute allerdings nur unvollkommen gelungen ist. Wenn Bleiweiß nicht in genügender Weise von dem ihm von der Fabrikation her anhaftenden essigsauren Blei gereinigt ist, so zeigt es die oft recht störende Eigenschaft, Ölfarben sehr schnell trocknend zu machen. Wird eine solche fertig — mit ca. 6—7 % Leinöl — angeriebene Farbe aufbewahrt, so wird sie hart, klumpig, und bedarf einer neuerlichen zeitraubenden Bearbeitung, um wieder brauchbar zu werden.

Man kann sich auf einfache Weise davon überzeugen, ob ein Bleiweiß essigsaures Blei enthält, wenn man eine kleine Menge — ca. 20—30 g — in einer Porzellanschale mit Wasser übergießt und auf einer Flamme unter Rühren vorsichtig erhitzt. Die sich ent-

bindenden Wasserdämpfe lassen den charakteristischen Geruch nach Essigsäure erkennen, und ein feuchtes blaues Lackmuspapier wird durch die mit den Dämpfen flüchtige Essigsäure gerötet. Die so entstehende wässrige Lösung wird bei Zusatz von Schwefelsäure weißes Bleisulfat ausfallen lassen.

Trotz seiner absoluten Unlöslichkeit in Wasser übt das Bleiweiß doch höchst giftige Einwirkungen auf den menschlichen Organismus aus, unter welchem Umstande besonders in früherer Zeit, wo man, wie wir gesehen haben, mit äußerst einfachen Mitteln arbeitete, die in den Fabriken Beschäftigten fortwährend zu leiden hatten. Unter den verschiedenen durch Blei hervorgerufenen Erkrankungen tritt die sogenannte Bleikolik am häufigsten auf. Die ersten Anzeichen dieser Krankheit bestehen in anfangs nur zeitweilig und an verschiedenen Stellen auftretenden Schmerzen im Unterleib, die dann aber infolge hartnäckiger, den gewöhnlichen Mitteln widerstehender Stuhlverstopfung allmählich auf bestimmte Stellen beschränkt bleiben und immer heftiger werden. Derartige Anfälle wiederholen sich schließlich in immer kürzeren Zeiträumen und treten besonders des Nachts mit äußerster Heftigkeit auf. Gleichzeitig pflegen sich bei dem Kranken Schlaflosigkeit, große Unruhe, Beklemmung, krampfartige Atmungsbeschwerden u. dgl. m. einzustellen. Bei zweckmäßiger Behandlung und gewissenhafter Befolgung der ärztlichen Vorschriften geht die Bleikolik verhältnismäßig rasch vorüber, kehrt aber auch leicht wieder, wenn das Blei nicht gemieden wird, und ist dann mit jedem neuen Rückfall schwerer heilbar. Nachdem der Kranke vor allem der ferneren Einwirkung von Blei entzogen wurde, besteht die Behandlung der Krankheit darin, daß der Genuß von fettigen und schleimigen Speisen und Getränken, hauptsächlich Milch, verordnet wird. Saure, besonders mit Essig bereitete Speisen, sind aufs peinlichste zu vermeiden.

Zugleich halte der Kranke auf größtmögliche körperliche Reinlichkeit, bade fleißig, wechsele oft die Wäsche und kleide sich stets warm. In besonders schwierigen Fällen ist längere Zeit das Bett zu hüten. Als innere Mittel wendet man zur Linderung der Schmerzen Opiate, sowie als Abführmittel warmes Rizinusöl, Kalomel, Jalappe, Sennesblätter, auch Gegengifte des Bleies, namentlich die verschiedenen Schwefelmittel, an. Von den äußeren Mitteln dienen bei der Bleikolik hauptsächlich ölige und reizende Klistiere und eventuell auch warme Umschläge auf den Leib. Durch regelmäßige Verabreichung reichlicher Mengen frischer Milch an die Arbeiter während der Betriebszeit, sowie durch häufige Ablösung zu zeitweilig anderen Beschäftigungen in bleifreien Räumen kann man das Auftreten der Bleikolik ungemein einschränken, oder, was in gut eingerichteten Betrieben sehr häufig der Fall ist, sogar ganz vermeiden.

Mit Rücksicht auf die Gefährlichkeit der Bleifarben für den menschlichen Organismus hat der Reichsarbeitsminister auf Grund

der §§ 120e und 139a der Gewerbeordnung eine Verordnung über die Einrichtung und den Betrieb von Anlagen zur Herstellung von Bleifarben und anderen Bleiprodukten unter dem 27. Januar 1920 erlassen.

Diese Vorschriften befassen sich zunächst mit Einrichtung und Ausstattung der Arbeitsräume und bestimmen sodann, daß Arbeiterinnen nur unter gewissen Beschränkungen, jugendliche Arbeiter aber in den in Betracht kommenden Fabriken überhaupt nicht beschäftigt werden dürfen. Bevor die Arbeiter eingestellt werden, müssen sie eine ärztliche Bescheinigung darüber beibringen, daß sie weder schwächlich, noch mit Lungen-, Nieren- oder Magenleiden, oder mit Alkoholismus behaftet sind. Die Leute müssen über die Gefahren des Betriebes genau unterrichtet und dürfen täglich nur 8 Stunden beschäftigt werden.

Akremninseife, Eusulfinseife und Antibleiseife sind mit Schwefelwasserstoff gesättigte Seifen, welche den Arbeitern zum Waschen empfohlen werden, Dunkelfärbung der mit diesen Seifen gewaschenen Körperteile zeigt Verunreinigung mit Blei an und macht letzteres gleichzeitig unschädlich.

Bei Arbeiten, die Bleistaub entwickeln, müssen die Arbeiter mit vom Unternehmer zu liefernden Mützen, Überkleidern, Respiratoren usw. versehen sein; beim Arbeiten mit Lösungen sollen die Hände eingefettet oder mit Handschuhen bekleidet sein. Der Arbeitgeber muß den Gesundheitszustand durch einen Arzt überwachen lassen. Erkrankte oder der Erkrankung verdächtige Arbeiter dürfen nicht beschäftigt werden. Über Bestand, Wechsel und Erkrankungen des Personals ist Buch zu führen. Die Betriebsvorschriften und Arbeitsordnungen müssen die Leute auf das genaueste mit den Gefahren und den zu ihrer Abwehr vorhandenen Mitteln bekannt machen und zu deren Anwendung anhalten.

f) Sonstige weiße Bleifarben.

Außer dem basischen Carbonat sind noch einige andere weiße Bleiverbindungen als Farben in Verwendung, wenn auch die Rolle, die sie in der Technik spielen, nur eine nebensächliche ist. Immerhin sollen sie hier kurz erwähnt werden.

Pattisons Bleiweiß oder Bleioxychlorid hat die Zusammensetzung $PbCl_2PbO$. Es wird dargestellt, indem man eine heiße konzentrierte Lösung von Chlorblei mit einer ebenfalls konzentrierten Lösung von Ätzkalk fällt. Die Fällung muß sehr rasch erfolgen und geschieht daher in der Weise, daß man die beiden Lösungen gleichzeitig aus Röhren mit seitlichen Schlitzöffnungen ausfließen und schon beim Ausfließen aufeinander treffen und wirken läßt, so daß die bereits fertige Verbindung in den Sammelbottich gelangt, in welchem immer ein Überschuß von Chlorblei vorhanden sein muß. Im Bottich setzt sich die fertige Verbindung als weißes

Pulver am Boden ab. Die überstehende Flüssigkeit enthält Chlorcalcium und die überschüssigen Mengen Bleichlorid, dessen Blei als Oxydhydrat ausfällt, wenn man durch weiteren Zusatz von Ätzkalk die Lösung alkalisch macht.

Nach Pattison wird der bergmännisch gewonnene Bleiglanz, PbS, zur Herstellung dieser Farbe verwendet, indem man ihn in Pulverform mit Salzsäure kocht. Der sich dabei entbindende Schwefelwasserstoff wird gleichzeitig zur Schwefelsäurefabrikation verwertet. Das gewonnene kristallisierte Bleichlorid wird nach dem Auswaschen in heißem Waaser gelöst.

g) Bleisulfat $PbSO_4$. Ungiftiges Bleiweiß. Mühlhausenerweiß.

Diese Farbe ist zwar von blendender Weiße, aber von geringerer Deckkraft als das basische Carbonat, weil sie kristallinischer ist. Die Darstellung geschieht einfach durch Fällung eines wasserlöslichen Bleisalzes (Acetat, Nitrat in verdünnter Lösung) mit verdünnter Schwefelsäure, wobei eine verdünnte Essigsäure bzw. Salpetersäure in der überstehenden Flüssigkeit gewonnen wird, welche wieder zum Auflösen metallischen Bleies verwendet werden kann.

Bleisulfat wird weniger als reine Farbe, als vielmehr zum Mischen und Abtönen anderer Farben verwendet; es ist in Wasser nicht, in Säuren schwer löslich.

Carten und Mariott mahlen Bleiglätte mit einem Viertel ihres Gewichtes an Kochsalz zusammen und behandeln das Mahlgut mit Schwefelsäure.

Andere umständlichere Darstellungmethoden hier zu erwähnen hat bei der geringen Wichtigkeit dieser Farbe kein Interesse.

Bleisulfat wird in großen Mengen als Abfallprodukt gewonnen, nämlich bei Herstellung der essigsauren Tonerde aus essigsaurem Blei und Alaun oder schwefelsaurer Tonerde und in der Kattundruckerei.

Als Silberweiß kommt neutrales Bleicarbonat in den Handel; es wird durch Ausfällen von essigsaurem Blei mit Soda erhalten.

Freemans ungiftiges Bleiweiß ist ein Gemenge von schwefelsaurem Blei, Zink, kohlensaurer Magnesia und Blanc fixe.

Sublimiertes Bleiweiß (Bartlett lead)[1] wird durch Rösten eines Zinkblende und Bleiglanz enthaltenden Minerals erhalten, wobei sich Bleioxyd und Bleisulfat bilden, und ein „Rauch", der Bleioxyd, Bleisulfat und Zinkoxyd enthält, in eigens dazu eingerichteten Kammern aufgefangen wird. Das so gewonnene Produkt wird dann noch einer ziemlich umständlichen Behandlung unterworfen. Die Zusammensetzung dieses Produktes ist keine gleichmäßige, die Farbe

[1] Farben-Ztg. 1914/15. S. 650.

ist nicht rein, sondern von schmutziggrauem Stich; dagegen ist die Deckfähigkeit eine sehr gute.

Ein Apparat zur Bleiweißfabrikation, der eine besondere Ausbildung des Scheidegefäßes, in welchem die Trennung des fertigen Produktes von der Flüssigkeit stattfindet, darstellt, ist Corbett unter Nr. 151301 patentiert.

v. Rockenthien erhält nach D.R.P. 171460 eine weiße Deckfarbe, indem er in Wasser suspendiertes Bleisulfat mit Baryumhydroxyd umsetzt und in die erhaltene Reaktionsmasse Kohlensäure einleitet. Die Umsetzung soll beschleunigt werden, wenn zur Bleisulfatsuspension Natronlauge unter Erwärmung zugesetzt wird.

Eine sehr ausführliche Zusammenstellung aller Herstellungsmethoden von Bleifarben und deren Ersatz findet sich in: Rose, Mineralfarben.

Die Fabrikation von Lithopon

(Charltonweiß. Emailweiß. Orrs Withe. Griffiths oder Knights Patent Zinc White).

Die seit neuerer Zeit unter dem Namen Lithopon in den Handel gebrachte weiße Farbe ist ein Gemenge von Blanc fixe und Zinksulfid und soll das bisher verwendete Bleiweiß in allen seinen Eigenschaften nicht nur ersetzen, sondern noch übertreffen. Wenn auch die Hoffnungen vieler Fabrikanten in dieser Hinsicht bei weitem nicht in Erfüllung gingen, so ist doch nicht zu leugnen, daß sich das Lithopon heutigentags einer verbreiteteren Anwendung erfreut, als seine Gegner anfänglich erwarteten.

Schon 1853 hat Douhet fabrikmäßig ein Gemisch von Schwefelzink und Baryumsulfat als weiße Farbe hergestellt, sein Verfahren geriet in Vergessenheit und 1874 nahm Orr in Glasgow ein Patent auf die Herstellung dieser Farbe, die er Zinkolith oder Lithopon benannte.

Der erste in die Augen fallende Unterschied zwischen Bleiweiß und Lithopon ist die rein weiße, sehr an das Zinkweiß erinnernde Farbe. Außerdem ist Lithopon spezifisch viel leichter und vor allem nicht so gesundheitsschädlich wie das Bleiweiß. Was jedoch Lithopon besonders für vielseitige Verwendung als Anstrichfarbe in der Technik wertvoll macht, ist seine Eigenschaft, gegen die Einwirkung des Schwefelwasserstoffgases absolut unempfindlich zu sein. Die Deckkraft ist, wenn auch nicht größer, wie oft behauptet wird, so doch bei richtiger Darstellungsweise nicht viel geringer als diejenige des französischen Bleiweißes. Die Deckfähigkeit des deutschen und holländischen Bleiweißes erreicht sie jedoch nicht.

Zu seiner fabrikmäßigen Darstellung reduziert man natürlichen, höchst fein gemahlenen schwefelsauren Baryt (Schwerspat, $BaSO_4$), der von allen Verunreinigungen möglichst frei sein soll, in Retortenöfen mittels Kohle zu Schwefelbaryum (BaS), zieht das Glühprodukt mit Wasser aus, wobei Schwefelbaryum in Lösung geht und fällt

diese Lösung mit einer Lösung von Zinksulfat ($ZnSO_4$), wäscht den entstandenen Niederschlag gut aus, preßt ab und trocknet. Das trockene Gemenge wird alsdann unter Luftabschluß bei Kirschrotglut gebrannt, mit Wasser abgeschreckt, auf Naßmühlen gemahlen, getrocknet und schließlich nochmals in trockenem Zustande auf Excelsiormühlen gemahlen, worauf es in Fässern zu 50 und 100 kg verpackt in den Handel kommt.

Durch das Glühen des Schwerspates mit der entsprechenden Menge Kohle erhält man Baryumsulfid (Schwefelbaryum), das als Ausgangsmaterial für die Darstellung fast aller Baryumpräparate dient, und dessen Darstellung wir bei der Gewinnung von Blanc fixe schon ausführlich behandelt haben. Der Reduktionsvorgang des Schwerspates wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:

$$\underset{\text{Schwerspat}}{BaSO_4} + \underset{\text{Kohle}}{4\,C} = \underset{\text{Schwefelbaryum}}{BaS} + \underset{\text{Kohlenoxydgas}}{4\,CO}$$

Die Fällung des Schwefelbaryums mit Zinksulfat geht nach der Gleichung

$$BaS + \underset{\text{Zinksulfat}}{ZnSO_4} = \underset{\text{Lithopon}}{BaSO_4 + ZnS}$$

vor sich.

Zu demselben Resultate gelangt man nach dem Vorschlage anderer Fabrikanten, wenn man die Schwefelbaryumlösung zuerst mit einer Lösung von Chlorzink fällt, wobei Zinksulfid sich ausscheidet und Chlorbaryum in Lösung bleibt. Das letztere wird vom Zinksulfid getrennt und mit Zinksulfat niedergeschlagen, wobei man Blanc fixe und wiederum Zinkchlorid erhält, das man neuerdings zum Fällen des Schwefelbaryums benutzen kann. Diese Umsetzungen werden durch die folgenden Gleichungen erklärt:

1. $$\underset{\text{Schwefelbaryum}}{BaS} + \underset{\text{Chlorzink}}{ZnCl_2} = \underset{\text{Zinksulfid}}{ZnS} + \underset{\text{Chlorbaryum}}{BaCl_2}$$
2. $$\underset{\text{Chlorbaryum}}{BaCl_2} + \underset{\text{Zinksulfat}}{ZnSO_4} = \underset{\text{Blanc fixe}}{BaSO_4} + \underset{\text{Chlorzink}}{ZnCl_2}$$

Der Vorteil dieser Fällungsweise, gegenüber der ersteren, soll darin bestehen, daß man dabei die einzelnen Bestandteile des Lithopons, jeden für sich, erhält und beide dann in beliebigen Verhältnissen zur Erzielung verschiedenartig zusammengesetzter Lithoponsorten mischen kann, während nach der ersten Methode ein Gemisch von stets gleicher Zusammensetzung erhalten wird. Die Methode hat aber auch verschiedene Nachteile, unter anderen den, daß sich schließlich eine Menge immer mehr verdünnter Chlorzinklösung anhäuft, die zu bewältigen Schwierigkeiten bereitet.

Die fabrikmäßige Darstellung des Lithopons zerfällt also in folgende Abschnitte:

1. Reduktion des Schwerspates zur Gewinnung von Schwefelbaryum;

2. Darstellung von Zinksulfat;
3. Fällung des Lithopons auf nassem Wege;
4. Glühen und weitere Behandlung des Gemenges von Blanc fixe und Zinksulfid.

1. Die Reduktion des Schwerspates

mittels Kohle wurde bei der Darstellung des Blanc fixe schon eingehender besprochen, so daß wir an dieser Stelle darauf verweisen können.

2. Darstellung des Zinksulfates.

Man stellt sich das Zinksulfat am besten selbst dar, indem man metallisches Zink (Zinkblechabfälle usw.) in verdünnter Schwefelsäure löst. Wegen des bei der Lösung in großen Mengen frei werdenden Wasserstoffgases müssen die zur Gewinnung des Zinksulfates dienenden Apparate in hohen luftigen Räumen aufgestellt werden, so daß ein ungehindertes Entweichen der entstandenen Gase stattfinden kann. Auch ist zu beachten, daß bei Verwendung mancher Zinkaschen und von roher Schwefelsäure (Kammersäure) die Gefahr bestehen kann, daß giftiges Arsenwasserstoffgas sich entbindet. In solchem Falle müssen also die Abzugsvorrichtungen besonders wirksam eingerichtet sein. Ebenso müssen die Apparate selbst so eingerichtet sein, daß in ihnen eine Spannung durch Ansammeln größerer Mengen von Wasserstoff auf jeden Fall vermieden wird. Man verwendet gewöhnlich geräumige Bottiche aus Eichenholz, die mit Wasserzuführung und Dampfzuleitung versehen sind. Unmittelbar über ihnen sind die mit Ablaßhähnen ausgestatteten Gefäße aus Ton, Gußeisen oder Blei, die die konzentrierte Schwefelsäure enthalten, so aufgestellt, daß der Zufluß der Säure leicht geregelt werden kann. 3 Teile metallisches Zink erfordern 4,3 bis 4,5 Teile Schwefelsäure 66° Bé. Unter Beibehaltung dieses Verhältnisses beschickt man, je nach ihren Abmessungen, die Bottiche mit der abgewogenen Menge Zinkblechabfälle und füllt die entsprechende Menge Schwefelsäure in die dazu bestimmten Behälter. Danach füllt man in den Bottich so viel kaltes Wasser, daß seine Menge etwa dem Gewichte nach das Fünffache von demjenigen der abgewogenen Zinkblechschnitzel beträgt, und läßt alsdann vorerst drei Viertel Gewichtsteile der nötigen Schwefelsäure in dünnem Strahle zufließen. Beim Vermischen der Säure mit dem Wasser entsteht eine bedeutende Temperaturerhöhung und die Lösung verläuft unter lebhafter Wasserstoffentwicklung. Eine allzu heftige Wasserstoffentwicklung mäßigt man durch zeitweiliges Zufügen von kaltem Wasser, wodurch ein Übersteigen der stark schäumenden Masse verhindert wird. Wenn die Wasserstoffentwicklung nachgelassen hat, fügt man den Rest der Schwefelsäure zu und leitet vorsichtig Dampf ein.

Nach Verlauf von 24 Stunden hat gewöhnlich die Wasserstoffentbindung aufgehört und sich ein Teil des entstandenen Zinksulfates

in Form von Kristallen ausgeschieden. Ist das Zink sehr unrein gewesen, so hat sich in der Regel viel Schlamm gebildet, und man findet in diesem Falle auch keine Reste von metallischem Zink mehr vor, weil durch das Gewicht der als Schlamm abgeschiedenen Verunreinigung ein Mißverhältnis der Mengenverhältnisse zwischen Säure und Metall von Anfang an bestand. Man läßt daher nochmals eine größere Menge kalten Wassers zufließen, fügt eine beliebige, jedoch nicht allzu große Menge Zinkblechschnitzel zu und kocht nun mittels Einleiten von Dampf so lange, bis eine Entwicklung von Wasserstoffgas nicht mehr zu bemerken ist. Wird nach einiger Zeit ein in die Flüssigkeit getauchter Streifen blauen Lackmuspapieres nicht mehr gerötet, so kann man das Kochen unterbrechen und den Lösungsprozeß als beendet ansehen. Nachdem sich der größte Teil der vorhandenen Verunreinigungen zu Boden gesetzt hat, wird die Zinklauge in den unmittelbar unter dem Lösungsbottich aufgestellten Klärbehälter abgelassen, und der im ersteren verbleibende Rückstand einmal mit heißem Wasser ausgewaschen. Das Waschwasser, das noch stark zinksulfathaltig ist, fügt man der Flüssigkeit im Klärgefäße zu, während man das ungelöst zurückgebliebene Zink bei der nächsten Auflösung benützt.

Es ist bei der Herstellung eines tadellosen Lithopons eine der Hauptbedingungen, daß man dabei einen vollkommen eisenfreien Zinkvitriol (Zinksulfat) verwendet, weil andernfalls das sich bildende Zinksulfid eine schmutzige Färbung zeigen würde (vom gebildeten Schwefeleisen, Schwefelkupfer usw.). Da das Eisen in einer heißen neutralen Lösung immer als Oxydul vorhanden ist, weil das Oxyd als basisches Oxydsalz beim Kochen gefällt wird, so muß man vor Ausfällung des Eisens aus der Zinksulfatlauge, dieser einen oxydierenden Körper zusetzen. Man verwendet als solchen am zweckmäßigsten Chlorkalk, oder auch nur, was natürlich weit billiger ist, einen dünnen Kalkbrei (Kalkmilch) aus frisch gelöschtem Kalk, von welchem man soviel zusetzt, bis eine filtrierte Probe der Zinksulfatlösung auf Kalkzusatz nicht mehr einen braunen, sondern einen rein weißen Niederschlag gibt. Ist genügender Kalk- oder Chlorkalkzusatz erfolgt, so kocht man die Lösung durch eingeleiteten Dampf auf und läßt dann den gebildeten Niederschlag gründlich absitzen. Er besteht aus metallischen Rückständen, aus dem Zink (Blei, Kupfer usw.), aus Eisenoxyd, Zinkoxyd, Zinkhydrat und Gips. Am besten ist es jedenfalls, die Metalle, die das Zinksulfat als Verunreinigung mit sich führt, durch Einstellen von langen, blanken Zinkstreifen in die Lösung auszufällen, was den Vorteil hat, daß sich an Stelle des zersetzten Eisen- oder Kupfersulfates durch Wechselstellung der Metalle neues Zinksulfat bildet, so daß also eine Zunahme, und nicht, wie bei dem vorher erwähnten Verfahren mit Kalk, ein Verlust (als Gips) an Sulfat erfolgt.

Wenn die Zinksulfatlösung vollkommen rein ist, muß man vor

ihrer Verwendung noch genau ihren Gehalt an festem Zinksulfat, wenn auch nur für eine zuverlässigere Kalkulation, bestimmen. Dies kann z. B. mit Hilfe des Aräometers, d. h. also durch Feststellung des spezifischen Gewichtes geschehen.

Auch Mangan und Selen sind als verunreinigende Beimengungen sorgfältig zu vermeiden.

Auch abgeröstete Schwefelkiese, welche, wie die Meggener Abbrände, zinkhaltig sind und zur Herstellung von Schwefelsäure oder schwefliger Säure für die Zellulosefabrikation Verwendung fanden, dienen zur Zinksulfatgewinnung. Diese Erze enthalten, nachdem ihnen ca. 30% Schwefel entzogen ist, noch ca. 6—12% Zink; sie haben für den ersten Verarbeiter kaum noch Wert und decken meistens nur die Transportkosten. Einzelne Lithoponfabriken verarbeiten derartige Abbrände, indem sie sie, nach Zerkleinerung, mit Kochsalz mischen und in Flammöfen rösten. Das Zink wird, unter Bildung von schwefelsaurem Natron, in Chlorzink übergeführt, auch etwas Eisen und Mangan werden in Chloride umgesetzt. Die aus dem Röstgut gewonnene wässrige Lauge ist nur wenig verunreinigt.

Die hervorragendste Fabrikationsstätte von Zinkvitriol ist seit langen Jahren der Unterharz, wo die zinkhaltigen Bleierze das Rohmaterial liefern. Seit der Entwicklung der Lithoponfabrikation hat dieser Fabrikationszweig einen ganz besonderen Aufschwung genommen.

3. Darstellung des Lithopons auf nassem Wege.

Die Fällung der Schwefelbaryumlösung mit Zinksulfat wird in gewöhnlichen, sehr geräumigen Bottichen vorgenommen. Das Auslaugen des durch Glühen gewonnenen Baryumsulfides geschieht hier in der schon bei der Herstellung des Blanc fixe beschriebenen Weise. Die Fällbottiche für Lithopon sind, da man für gewöhnlich mit sehr großen Massen zu arbeiten hat, mit geeigneten Rührwerken auszustatten, und es ist, namentlich für ausgedehntere Betriebe, zur rascheren Bewältigung der Niederschlagsarbeit von Vorteil, wenn man mehrere Fällbottiche in demselben Raume aufstellt. Die Arbeit beginnt damit, daß man eine beliebige Menge der Schwefelbaryumlauge, die dem Volumen nach jedoch nicht mehr als etwa fünf Achtel des Bottichinhaltes betragen soll, aus dem Klärgefäß für Baryumsulfid in den Fällbottich pumpt und dann das Rührwerk in Bewegung setzt. Hierauf wird so lange Zinksulfatlösung zugesetzt, bis die vollständige Umsetzung zu Baryumsulfat und Zinksulfid stattgefunden hat. Zur Prüfung, ob Zinksulfat oder Schwefelbaryum in der entstandenen gelblichweißen Flüssigkeit überschüssig vorhanden ist, nimmt man, nach längerem Umrühren mittels eines Glasstabes, einen oder zwei Tropfen der Flüssigkeit heraus und läßt sie von weißem Filtrierpapier aufsaugen. Nachdem der Stab gereinigt ist, taucht man ihn in eine verdünnte Eisenchloridlösung und

betupft damit die äußerste Zone des Tropfens auf dem Filtrierpapier. Färbt sich der Berührungspunkt von Eisensulfid schwarz, so ist noch Schwefelbaryum im Überschuß vorhanden, bleibt jedoch die weingelbe Färbung des Eisenchlorides bestehen, so zeigt dies an, daß entweder die Fällung absolut genau gelungen, oder aber, daß Zinksulfat überschüssig ist. Man hat dann noch eine Probe auf Schwefelsäure mit Chlorbaryum vorzunehmen. Zu diesem Zwecke filtriert man eine kleine Menge des Niederschlages klar ab; entsteht beim Hinzufügen einiger Tropfen Chlorbaryum im Filtrat ein starker Niederschlag von Blanc fixe, so kann man annehmen, daß bereits bedeutende Mengen von Zinksulfat im Überschusse sind, ruft der Zusatz des Chlorbaryums dagegen nur eine schwache Trübung hervor, so zeigt diese nur Spuren überschüssigen schwefelsauren Zinkes an, in welchem Falle man die Operation als beendet ansehen darf.

Hat man jedoch mittels der Eisenchloridprobe einen Überschuß an Schwefelbaryum festgestellt, so ist der Zusatz von Zinksulfatlösung in den Fällbottich unter öfterer Wiederholung der Tupfprobe so lange fortzusetzen, bis eine gelbe Färbung des Eisenchlorides auf dem Filtrierpapier eben bestehen bleibt, worauf man die oben beschriebene Chlorbaryumprobe vornimmt. Es ist unbedingt nötig, immer auf einen geringen Überschuß von Zinksulfat hinzuarbeiten. Ist ein solcher festgestellt, so pumpt man, ohne das Rührwerk abzustellen, den weißen Niederschlag, der nunmehr einen Stich ins Rötliche zeigt, entweder auf Filterpressen und wäscht ihn dort mit warmem Wasser so lange aus, bis das Waschwasser durch Chlorbaryum nicht mehr verändert wird; oder man stellt das Rührwerk ab und läßt den Niederschlag im Fällbottich selbst sich zu Boden setzen. In diesem wird dann das Auswaschen des gefällten Lithopons in der schon bekannten Weise durch wiederholtes Auffüllen des Arbeitsbottichs mit reinem warmem Wasser vorgenommen, bis das Waschwasser keine Reaktion auf Schwefelsäure mehr zeigt. Nach dem Filtrieren und Abpressen schneidet man die Masse in kleine Stücke und trocknet sie auf Brettern in geheizten Trockenräumen bei 48—50° C. aus. In trockenem Zustande bildet das so gewonnene Lithopon einen trübweißen, sehr harten Körper, der erst eine Glühbehandlung durchmachen muß, ehe er als handelsfähige Ware angesehen werden kann.

4. Glühen des Gemenges von Baryumsulfat und Zinksulfid.

Das Glühen des Rohlithopons muß in luftdicht abgeschlossenen Retorten vorgenommen werden. Man kann zu dieser Behandlung dieselben Öfen verwenden, die zur Reduktion des Schwerspates dienen und bei der Darstellung des Schwefelbaryums bereits ausführlicher beschrieben wurden. Jede Retorte des Ofens ist dicht an der Decke mit einer Schamotteplatte versehen, durch deren Zurückschieben es möglich ist, die vorhandene Gasöffnung fest zu ver-

schließen. Das Gemenge wird nun in möglichst feinverteilter Form, in langen muldenförmigen, mit kurzen Stielen oder Ösen versehenen Schaufeln, in die rotglühende Retorte gebracht und dort zu einer etwa 8—10 cm dicken Lage ganz gleichmäßig aufgeschichtet. Dann wird die Retorte geschlossen. Nach 10 Minuten, längstens nach 15 Minuten, soll das Gemenge kirschrot glühend sein. Ist dieser Zustand eingetreten, so zieht man die glühende Masse mit eisernen Krücken aus dem Ofen und läßt sie in eiserne Behälter fallen, die mit kaltem, reinem Wasser bis etwa zur Hälfte ihres Inhaltes gefüllt sind. Durch die plötzliche Abkühlung, die das Lithopon hierdurch erleidet, wird seine Struktur vollkommen verändert. Die Farbe wird dadurch weicher und deckender, während ihr Aussehen noch nicht annähernd an die Weiße des fertigen Lithopons erinnert. Diese wird erst erzielt, wenn die abgeschreckte Masse auf Naßgängen gänzlich vermahlen wird. Diese Arbeit ist eine ziemlich langwierige und nimmt mindestens 12—15, oft sogar 24 Stunden Zeit in Anspruch. Je gründlicher die Vermahlung stattfindet, um so reiner wird das Aussehen des trockenen Lithopons sein; man muß also auf diese Behandlung ganz besondere Sorgfalt verwenden. Nach dem Naßmahlen wird das Lithopon auf Filterpressen oder Körben filtriert, gepreßt und bei gedämpftem Lichte getrocknet.

Die spätere trockene Vermahlung kann sowohl auf Mahlgängen, als auch auf jeder anderen Mühle (z. B. Exzelsiormühlen) geschehen.

Die stetig fallenden Farbenpreise gaben auch der Lithoponfabrikation Veranlassung, sich nach billigeren Rohmaterialien zur Gewinnung von Zinklaugen umzusehen. Nachdem schon lange vorher Beobachtungen ergeben hatten, daß die Erzielung eines vollwertigen Lithopons sich vorteilhafter stellt, wenn das Zink neben der Sulfatverbindung als Chlorid in den Prozeß eingeführt wird, war man in neuerer Zeit mit Erfolg bemüht, billige, selbst nur 5—6 % Zink enthaltende Abbrände durch chlorierende Röstung für die Lithoponfabrikation nutzbar zu machen, wobei noch der Umstand von Bedeutung ist, daß die bis auf 1 % und weniger entzinkten Abbrände nachträglich noch auf Eisen verhüttet werden können. Für eine Reihe sehr billiger zinkhaltiger Materialien, wie die aus den Verzinkereien kommende sehr zinkreiche Salmiakschlacke, ferner für die sogenannte Ofenbruchschlacke (von den Zinkdestillationen), den Schlackenstein und ähnliche Produkte, deren Zinkgehalt sehr wechselt, ist dagegen der chlorierende Röstprozeß entweder ganz ungeeignet, oder die betreffenden Produkte können auf diese Weise nur unvollkommen aufgeschlossen werden. Auch die verschiedenen Verfahren, das in der Salmiakschlacke bis zu 5 % vorhandene Ammoniak, dessen Gegenwart die Entfernung des Eisens aus den von der Salmiakschlacke herrührenden Zinklaugen durch Chlor (Chlorkalk) unmöglich macht, mittels Kalk oder Zinkoxyd zu beseitigen, ergaben keine technisch vorteilhaften Resultate.

Dr. H. Freese schlägt nun vor, die Salmiakschlacke unter Anwendung von möglichst wenig Wasser systematisch von im Wasser löslichem Chlorzink, sowie Salmiak zu befreien und aus der erhaltenen Chlorzink-Chlorammoniumlösung das Zink direkt mit Gaswasser, das in der Hauptsache das Ammoniak in Form von Ammoniumcarbonat enthält, als kohlensaures Zink auszufällen und dann die entzinkte bis 2% und mehr Ammoniak enthaltende Lauge in der Kolonne ihres Ammoniaks zu berauben. Da sich auch das vorhin ausgelaugte, von Salmiak und Chlorzink befreite Schlackenmaterial leicht in jeder gewünschten Weise für Zinklaugen verwerten läßt, so würde also nach diesem Verfahren sowohl das lösliche als auch das unlösliche Zink ohne nennenswerte Verluste der Verhüttung zugeführt und das Ammoniak bis auf kleinste Reste wieder gewonnen werden.

Aus den anderen oben genannten zinkärmeren Materialien, wie Ofenbrüche, Schlackenstein usw., bei welchen das Zink lediglich als Fremdsubstanz in das ursprünglich zinkfreie Material gelangte, wird dieses, nach demselben Autor, zwecks Zinklaugengewinnung systematisch bei einer Temperatur von 60—70° C. und höher so lange mit Schwefelsäure ausgezogen, bis die angewandte Säure genügend Metall aufgenommen hat, um die entstandene Zinklauge direkt in den Arbeitsgang einführen zu können.

Wenn auch Lithopon gegen schwefelhaltige Gase absolut beständig ist, so ist es doch in gewisser Weise der Einwirkung des Lichtes unterworfen, und man bemerkt an Anstrichen, die dem Tageslichte ausgesetzt sind, ein Nachdunkeln, Grauwerden der Farbe. Man will nun gefunden haben, daß diese Eigenschaft von der Anwesenheit kleiner Mengen Chlor in dem Produkt herrührt. Zur Gewinnung von chlorfreien Produkten schlägt die Chemische Fabrik Marienhütte nach ihrem patentierten Verfahren vor, das rohe Zinksulfat vom Eisen und Mangan durch Erhitzen mit einem Permanganat und Alkali zu befreien; die Lösung wird dann ferner mit Zinkpulver und Kupfersulfat behandelt und kann dann in den üblichen Fabrikationsweg eintreten.

In ähnlicher Weise verfährt X. Fischer zu demselben Zwecke. Er erhitzt die rohe Zinklauge mit oxydierenden Stoffen: Manganat oder Permanganat und Soda, Pottasche, Kalk usw. Das Filtrat wird mit Zinkstaub behandelt, wiederum filtriert und mit Schwefelbaryumlösung ausgefällt.

Nach dem D.R.P. 202420 stellen Ostwald und Brauer lichtechtes Lithopon in der Weise her, daß sie das fertige Produkt mit salzartigen Verbindungen behandeln, welche auf Zinksalzlösungen fällend wirken und nicht sauer reagieren. Es eignen sich hierzu Natrium- und Kaliumsalze, ferner Alkalicarbonate, Phosphate, Borate, Cyanide, Sulfide, Hydrosulfide, Hydroxyde usw. Man fügt diese Stoffe entweder trocken zu und vermahlt trocken oder naß,

oder schreckt das frisch geglühte Lithopon in einer Lösung solcher Salze ab und trocknet dann, ohne vorher auszuwaschen.

Ostwald und Brauer haben weiter ein D.R.P. 202709 auf ihr Verfahren erhalten, nach dem sie vor dem Glühen und Abschrecken aus allen Apparaten die Luft vollständig entfernen und entweder einen hermetischen Verschluß herstellen oder indifferente sauerstofffreie Gase über das Rohmaterial leiten und zum Abschrecken ausgekochtes Wasser verwenden. An Stelle der Muffeln verwenden sie röhrenförmige Apparate mit mechanischen Vorrichtungen zum Vorwärtsbewegen der Masse. Ein so behandeltes Lithopon ist angeblich völlig lichtecht und wird selbst durch Zusatz von Chlorzink nicht wieder lichtempfindlich.

Zu dem gleichen Zwecke setzt Allendorf dem Lithopon in irgendeinem Stadium der Fabrikation, also auch eventuell dem fertigen Handelsprodukte, Seifen der Erdalkalien oder des Aluminiums zu, wofür sich besonders Magnesiumseifen eignen, D.R.P. 202253.

Rosenthal will durch Zugabe von phosphorsauren oder kieselsauren Erdalkalien und alkalisch wirkenden Alkalisalzen, Brese durch Alkalinitrat, wirken. Die Farbenfabriken F. Bayer & Co. setzen das fertige, in durch Alkalisulfat oder -chlorid leitend gemachtem Wasser aufgeschwemmte Lithopon 2 Stunden im Anodenraum einer elektrolytischen Zelle unter steten Umrühren dem elektrischen Strom aus und waschen dann aus. Engelmann will Lithopon licht- und wetterbeständig machen, indem er zum Abschrecken SO_2haltiges Wasser verwendet, oder SO_2 bei der Fällung einleitet. Die Aufgabe, das Grauwerden zu verhindern, ist noch nicht gelöst worden, weil man die Ursache noch nicht erkannt hat[1].

Aus der Fabrikationsweise des Lithopons erkennt man, daß es sich bei diesem Produkt nicht um eine als solche charakterisierte chemische Verbindung, sondern vielmehr um ein Gemenge handelt, dessen beide Bestandteile der Menge nach wechseln können.

Die Praxis hat nun gezeigt, daß der Gehalt an Schwefelzink den wertvollen Bestandteil darstellt, welcher die Deckkraft des Produktes in erster Linie bedingt. Dieser Gehalt an Schwefelzink ist also auch der Gradmesser für den Wert eines Lithopons. Um in dieser Beziehung nun eine reelle Grundlage für den Handel zu schaffen, haben die zu einer Interessengemeinschaft zusammengetretenen Lithoponfabrikanten bestimmte Marken festgesetzt, die nach ihrem Gehalte an Schwefelzink genau unterschieden werden. Man handelt in Deutschland:

Grünsiegel mit 33% und mehr ZnS.
Rotsiegel „ 30% ZnS.
Weißsiegel „ 26% „
Blausiegel „ 22% „
Gelbsiegel „ 15% „

[1] Eibner, Lichtechtes Lithopon. Farben-Ztg. 1920/21.

Für den Gehalt an ZnS ist überall ein Spielraum von 1 % gestattet. Wenn man nach der für diese Fabrikation als Grundgleichung geltenden Formel: $ZnSO_4 + BaS = ZnS + BaSO_4$ arbeitet, so erhält man ein Produkt, das mit 29,4 % ZnS der Rotsiegelmarke entspricht. Geringerwertige Marken, die also mehr $BaSO_4$ enthalten sollen, werden hergestellt, indem man Natriumsulfat mit verwendet, wobei dann lösliches Schwefelnatrium mit der angewendeten großen Menge von BaS sich bildet, z. B. wird Weißsiegelmarke erzielt nach der Formel:

$$5\,ZnSO_4 + Na_2SO_4 + 6\,BaS = 5\,ZnS + 6\,BaSO_4 + Na_2S.$$

Bei der Billigkeit des feinstgemahlenen und rein weißen Schwerspates rentiert es sich aber, wenigstens in Deutschland, nicht, die Sorten mit höherem $BaSO_4$-Gehalt auf nassem Wege herzustellen, weil das Natriumsulfat teurer als der Schwerspat ist. Man geht hier daher zur rein mechanischen Mischung über, indem man dem nach der erwähnten Grundformel hergestellten Lithopon die entsprechenden Mengen feinstgemahlenen Schwerspates zusetzt und damit in geeigneten Misch- und Mahlapparaten innig verarbeitet. Man erspart hierbei nicht nur das teure Rohmaterial und ist der Aufarbeitung und Verwertung der Mutterlaugen überhoben; man spart auch die Zeit und Arbeit, welche das Ansetzen, Auswaschen und Trocknen erfordert. Die Marken mit höherem Zinksulfidgehalt werden dagegen ausschließlich auf nassem Wege hergestellt, so z. B. Grünsiegel nach den Formeln:

a) $BaS + Na_2S + ZnSO_4 = 2\,ZnS + BaSO_4 + Na_2SO_4$.

b) $ZnSO_4 + ZnCl_2 + 2\,BaS = 2\,ZnS + BaSO_4 + BaCl_2$.

Die Analyse[1] des Lithopons ist ein Gebiet, das in letzter Zeit sehr viele Chemiker bearbeitet haben. Beim Glühen und beim Abschrecken mit Wasser findet eine, wenn auch geringfügige Zersetzung des Schwefelzinks statt, und das dabei frei gewordene Zink nimmt Kohlensäure auf. Das so gebildete Zinkcarbonat ist aber dem Sulfid als Farbkörper nicht gleichwertig. Wenn man daher nur den Zinkgehalt eines Lithopons bestimmen und diesen zu Zinksulfat umrechnen wollte, so würde man zu Ungunsten des Käufers handeln, dem dann auch das Zinkcarbonat als Sulfid angerechnet würde. In gleicher Weise würde man den Käufer benachteiligen, wenn man nur den Sulfidschwefel bestimmen wollte, da so alle etwa zufällig oder absichtlich beigemischten Sulfide wieder als Zinksulfide berechnet würden. Es müssen in einer zuverlässigen Analyse also beide Teile bestimmt werden.

Bei dem stark abweichenden spezifischen Gewichte der beiden Bestandteile kann es vorkommen, daß das zur Untersuchung ge-

[1] Eingehende Arbeiten über die Analyse der Lithopone veröffentlichten Kochs und Seyfert in der Zeitschrift für angewandte Chemie 1902 S. 802 und Drawe daselbst S. 174. Vgl. auch: Rose, Mineralfarben.

langende Produkt nicht ganz gleichartig gemischt ist, es ist daher eine sorgfältige Probeentnahme zu beachten, auch soll die Analyse nur mit bei 100° C. bis zur Gewichtskonstanz getrocknetem Material vorgenommen werden. $BaSO_4$ wird direkt als der in Salzsäure unlösliche Rückstand des Lithopons bestimmt.

Eine bequeme und schnelle Methode der Zinkbestimmung ist die mittels Titration auf Grund der Umsetzungsformel:

$$2\,ZnCl_2 + K_4FeCy_6 + 3\,H_2O = Zn_2FeCy_6 + 4\,KCl + 3\,H_2O.$$

Nach Amsel[1] geschieht die Ausführung in der Weise, daß 50 bis 75 ccm der salzsauren vom $BaSO_4$ abfiltrierten Lösung mit 1 ccm 10%igem Eisenchlorid und 20 ccm einer 40%igen Lösung von neutralem weinsaurem Kali versetzt werden; dann wird mit Ammoniak neutralisiert und gekocht. Wenn die Lösung nicht klar wird, ist noch mehr Ammoniak zuzugeben. Dann wird die heiße Lösung so lange mit einer genau eingestellten Kaliumferrocyanidlösung versetzt, bis alles Zink ausgefällt ist, was daran erkannt wird, daß ein Tropfen auf einer weißen Porzellanplatte mit einem Tropfen konzentrierter Essigsäure versetzt (Tüpfelprobe) eine sofortige schwache Blaufärbung von Berlinerblau zeigt.

Lithopon wird ausschließlich als Ölfarbe verwendet.

Unter dem Namen Sulfopon hat sich Steinau ein dem Lithopon ähnliches Produkt patentieren lassen, welches er aus Schwefelcalcium und Zinksulfat herstellt. Schwefelcalcium wird durch Kochen von Schwefelblumen mit Ätzkalklösung in löslicher Form gewonnen. Bei der Fällung wird etwas Schwefel mit niedergerissen, der beim Glühen als Gas entweicht, wodurch die Masse aufgelockert wird, was die weitere Behandlung erleichtert. Dieses Präparat, das also aus Zinksulfid und Calciumsulfat besteht, soll weicher und geschmeidiger als Lithopon sein.

Statt des Baryums und Calciums hat man auch das Strontium als Sulfat in die Verbindung eingeführt.

Alberti gibt einen Ersatz für Lithopon an. Er vermahlt schwefelsaures Zink mit Kreide oder mit natürlichem kohlensaurem Baryt (Witherit) und glüht das Gemenge. Die Masse schmilzt im Kristallwasser des Zinksulfates, mischt sich dabei sehr innig und zersetzt sich, bei schärferem Glühen, zu Zinkoxyd, Calcium- bzw. Baryumsulfat, während Kohlensäure entweicht. Die Schmelze wird in kaltem Wasser abgeschreckt und fein vermahlen.

In Vorstehendem sind die wesentlich in Betracht kommenden künstlichen weißen Mineralfarben behandelt worden, der Vollständigkeit halber mögen noch einige Produkte erwähnt werden, die in der Praxis heute weniger Verwendung finden.

Als weiße Antimonfarben treten verschiedene Verbindungen dieses Metalles auf, zunächst das Antimonoxyd. Dieses kann man

[1] Farbenzeitung 1902 S. 42.

entweder durch Verbrennen des etwas über seinen Schmelzpunkt erhitzten metallischen Antimons oder durch dessen Lösung in Salpetersäure darstellen. Billiger ist die Darstellung aus dem natürlichen Schwefelantimon (Antimonium crudum, Grauspießglanzerz), welches man in feingepulvertem feuchtem Zustande, unter Luftzutritt einem gelinden Röstprozesse aussetzt, wobei der Schwefel zu schwefliger Säure verbrennt und das Antimon als Oxyd zurückbleibt.

Die Fabrikation von Antimonweiß wird gegenwärtig in Norwegen im größeren Maßstabe aus den dort vorkommenden Antimonerzen betrieben[1].

Wenn man Grauspießglanzerz in Salzsäure auflöst — wobei Schwefelwasserstoff entweicht — und die so gewonnene Lösung von $SbCl_3$ nach der Klärung in ein Gefäß mit viel überschüssigem Wasser gießt, so scheidet sich ein schweres blendend weißes Pulver aus, das man bis zur Entfernung aller Säure — nicht länger, um Zersetzung zu vermeiden — auswäscht. Der so gewonnene pulverförmige Niederschlag führt den Namen Algarotpulver und hat etwa die Zusammensetzung $SbCl_3 + Sb_2O_3$.

Auch sollen hier noch das antimonsaure Blei und das antimonigsaure Blei, welche ebenfalls feine weiße Pulver darstellen, erwähnt werden.

Nicht nur die Umständlichkeit und Kostspieligkeit ihrer Herstellung, auch die infolge der kristallinischen Beschaffenheit dieser Pulver mangelhafte Deckfähigkeit steht deren Verwendung als Farbmaterial entgegen.

Das im frischen Zustande allerdings blendend weiße Wismutweiß — basisches Wismutnitrat — hergestellt durch Eingießen einer Lösung von Wismut in rauchender Salpetersäure in viel Wasser — ist gegen Schwefelwasserstoff noch empfindlicher als Blei, und schon aus diesem Grunde schwer verwendbar. Es bildete von alters her ein bevorzugtes Material zur Herstellung weißer Schminke, wird aber auch für diesen Zweck — schon mit Rücksicht darauf, daß es nicht unschädlich ist — ersetzt durch

Zinnweiß, das in gleicher Weise durch Lösen von metallischem Zinn in starker Salpetersäure und Eingießen in Wasser erhalten wird, als ein schweres, weißes Pulver: Zinnsäurehydrat $Sn(OH)_4$. Wenn dies Produkt auch als Farbe für sich nicht verwendet wird, so ist es doch als Färbematerial von Glasflüssen (Milchglas) und Emaillen von erheblicher Bedeutung.

Unter der Bezeichnung Mineralweiß kommt zuweilen ein Farbprodukt in den Handel, das durch Ausfällen von schwefelsaurer Magnesia mit Kalkmilch erhalten wird; auch Chlormagnesium und Chloraluminium (oder die Sulfate) werden nach D.R.P. 21587 mit Kalkmilch ausgefällt. Endlich auch schwefelsaure Magnesia, Chlorcalcium und Chloraluminium in gleicher Weise mit Kalkmilch gefällt.

[1] Farben-Ztg. 1910, S. 2182, 2284.

Unter dem Namen Satinweiß, auch Glanzweiß befindet sich eine Farbe im Handel, welche sich durch reine Weiße und eine gewisse Deckkraft auszeichnet und in der Farblackherstellung, als Streckmittel und in der Tapeten- und Buntpapierfabrikation weitgehende Anwendung findet. Der mit wässrigen Bindemitteln erfolgte Aufstrich nimmt, wenn er nach dem Trocknen gebürstet wird, hohen Glanz an. Diese Farbe wird gewonnen, indem man frischen Ätzkalk löscht und mit reichlicher Wasserzugabe zu einer dickflüssigen Kalkmilch anrührt. Die Flüssigkeit wird erwärmt und durchgeseiht und sodann mit einer heißen Lösung von schwefelsaurer Tonerde gemischt und innig verrührt. Es bilden sich dann Calciumsulfat und Tonerdehydrat. Wichtig ist, daß eisenfreie Rohstoffe verwendet werden, um ein blendend weißes Produkt zu erhalten. Für das Gelingen der Farbe sind eine Reihe von Vorbedingungen maßgeblich, welche in einem Aufsatz von Cobenzl in der Chemiker-Zeitung 1920, S. 661 ausführlich behandelt worden sind.

Das Satinweiß kommt meistens als wässriger Teig in den Handel.

Zirkonweiß stellt E. de Haën nach dem Weißschen Patent 235495 her. Es ist Zirkonoxyd und der unveränderlichste weiße Körper, der bekannt ist, und vorwiegend als Email- und Porzellanfarbe dient.

Wolframweiß ist wasserfreies, normales Baryumwolframat, sehr beständig und gut deckend. Es wird erhalten durch Fällen von wolframsaurem Natron mit Chlorbaryum und Bleizucker. Der Niederschlag wird mit verdünnter Essigsäure ausgewaschen.

Titanweiß wird von der Titan Co. A. G. Kristiania und Norske Aktieselskabet for Elektrokemisk Industrie Kristiania und der Norwegischen Superphosphatfabrik A. G. Frederikstadt bei Bergen hergestellt, bisher wenig verwendet. Näheres Chemiker-Zeitung 1918, S. 356. Daselbst chem. Techn. Übersicht S. 144. 1919, S. 995. Farbenzeitung 1918/19, S. 1204. Daselbst 1917/18, S. 1081. Farbe und Lack 1920, S. 136. 1921, S. 41.

Gelbe Mineralfarben.

Die wichtigsten Vertreter dieser Gruppe, welche gegenwärtig eine vielseitige Verwendung finden, sind folgende:

1. Das Zinkgelb, eine Verbindung des metallischen Zinkes mit Chromsäure, dem wahrscheinlich die Formel $3\ ZnCrO_4 . K_2Cr_2O_7$ zukommt, das also ein Doppelsalz ist.

2. Das Chromgelb, neutrales oder basisches chromsaures Blei, das, je nach seiner Zusammensetzung, vom hellsten Zitrongelb bis zum dunkelsten Orange in den Handel gebracht und von allen gelben Mineralfarben am meisten als Anstrichfarbe geschätzt wird.

Die Bleiglätte und das schwach gelbstichige Massicot, beides

Sauerstoffverbindungen des Bleies von der chemischen Formel PbO, zwar früher auch als Farben angesehen und teilweise als solche zum Anstrich verwendet, kommen heute wohl kaum noch als eigentliche Farben in Betracht, da sich, infolge ihres unscheinbaren Aussehens, gegenüber den lebhaft gefärbten Chromgelben, selbst wenn man ihren wesentlich billigeren Preis berücksichtigen wollte, ähnliche Töne leicht mit den noch billigeren Erdfarben erzielen lassen.

Alle jene gelben Farben, auf welche vor der Einführung der Chrom- und Zinkgelbe die Technik ausschließlich angewiesen war, werden heute nur noch, einesteils wegen ihres hohen Preises, andernteils aber auch wegen ihres wenig lebhaften Aussehens, in sehr geringen Mengen hergestellt und dienen hauptsächlich als Farben für die Kunstmalerei, wo sie allerdings infolge ihrer vollkommenen Unveränderlichkeit gegen die verschiedensten Einflüsse kaum durch andere ersetzt werden können. Hierher gehören:

3. Das Neapelgelb, das im wesentlichen aus antimonsaurem Blei besteht.

4. Das Cadmiumgelb, eine Schwefelverbindung des Cadmiums, von lebhafter, den Chromgelben an Feuer nicht nachstehender Farbe, wird in der Kunstmalerei den Chromgelben schon deshalb vorgezogen, weil es sich durch den Einfluß von Schwefelwasserstoffgas nicht verändert.

5. Das sogenannte Kasselergelb, dem wahrscheinlich die Formel $PbCl_2 . 7 PbO$ zukommt, und das heute wohl von allen gelben Farben die geringste Anwendung findet.

6. Das Rauschgelb, auch Königsgelb genannt, eine Verbindung des Arsens mit Schwefel: As_2S_3, wird wegen seiner Giftigkeit nur in sehr beschränktem Maße in der Kunstmalerei angewendet.

7. Das Indisch- oder Kobaltgelb, ein gelbes kristallinisches Doppelsalz: salpetersaures Kobaltoxydkali, $Co_2(NO_2)_6 . 6 KNO_2$.

8. Das Sideringelb, wohl auch Marsgelb genannt, chromsaures Eisenoxyd, $Fe_2(CrO_4)_3$, erfreut sich seit neuerer Zeit einer größeren Aufmerksamkeit, ohne daß jedoch seine geringen Vorzüge dies rechtfertigen.

9. Das sogenannte Ultramaringelb, chromsaures Baryum, das jedoch als Farbe von jeher nur geringe Bedeutung hatte. Formel $BaCrO_4$.

10. Das Schwefelzinn, SnS_2, im Handel vorzugsweise unter dem Namen Musivgold bekannt, findet heutigentags nur noch äußerst geringe Anwendung, da die Produkte der vervollkommneten Metallbronzefabrikation es mehr und mehr verdrängten.

Es bleiben somit eigentlich nur die unter 1—4 aufgeführten Farben von Bedeutung, weshalb wir deren fabrikmäßige Herstellung auch möglichst ausführlich behandeln wollen, während die Farben 5—10 bezüglich ihrer Darstellung des Interesses und der Vollständigkeit halber nur in gedrängter Form besprochen werden mögen.

a) **Zinkgelb**, Sammetgelb, Zitronengelb. (Jaune bouton d'or. Jaune d'outremer. Jaune de Zinc. Zinc chrome.)

Die Einführung des chromsauren Zinkes als gelbe Farbe ist erst neueren Datums, und zwar kommt das Zinkgelb nur zum geringeren Teile als Farbe für sich allein im Handel vor, der weitaus größere Verbrauch findet vielmehr zum Vermischen mit Pariserblau bei Herstellung der sogenannten Zinkgrüne statt. Der Farbenton des Zinkgelbes zeigt nicht die zahlreichen Abstufungen, welche dem Chromgelb eigen sind; richtig hergestellt, hat vielmehr das Zinkgelb eine ganz besonders zarte und feurige, ziemlich helle Färbung.

Da infolge der ebenfalls sehr feurigen Tönung der mit Zinkgelb hergestellten Grünsorten, besonders als Ölfarben, und der sehr reichhaltigen Skala, welche durch das Vermischen dieser beiden Sorten, Gelb und Blau, erhalten werden kann, der Verbrauch der Zinkgrüne ein großer geworden ist, so hat auch die Frage der Herstellung eines besonders feurigen und in seiner Zusammensetzung und seinem Aussehen stets gleichartigen Zinkgelbes naturgemäß an Bedeutung gewinnen müssen.

Während man sich früher des Zinkvitriols als Ausgangsmaterials zur fabrikmäßigen Darstellung des Zinkgelbes bediente, verwendet man gegenwärtig zu demselben Zwecke wohl ausschließlich das in vieler Hinsicht vorteilhaftere Zinkoxyd. Damit sind die verschiedenen, in früheren Lehrbüchern empfohlenen Darstellungsmethoden für Zinkgelb vollkommen wertlos geworden, so daß wir an dieser Stelle ohne weiteres auf ihre nähere Besprechung verzichten können. Dies um so mehr, als die nach den älteren Vorschriften erhaltenen Produkte nicht nur eine äußerst geringe Deckkraft, sondern teilweise auch eine zu dunkle Färbung zeigten, um beim Vermischen mit Blau rein grüne Töne zu liefern. Das nach dem später ausführlich zu beschreibenden Verfahren mit Zinkoxyd hergestellte Zinkgelb besitzt dagegen eine so zarte, dabei ungemein feurige, schwefelgelbe Farbe, wie sie mit den hellsten Chromgelben nicht erzielt werden kann und wie sie zur Erreichung mustergültiger Zinkgrüne, die sich von den mehr zu einer oliven Tönung neigenden sogenannten Chromgrünen (Mischung aus Chromgelb und Pariserblau) durch eine charakteristische, rein grüne Färbung unterscheiden, unbedingt erforderlich ist.

Bei der Zartheit der Zinkgrüntöne ist es ganz natürlich, daß sich die geringste Abweichung der Nüance des zu ihrer Herstellung verwendeten Zinkgelbes sofort bemerkbar macht, und zwar wird diese Abweichung vom Normalton der Grüne um so auffälliger, je dunkler das verwendete Zinkgelb gewesen ist. Die fertigen Zinkgrüne können in solchen Fällen, besonders in Öl aufgestrichen, dem Aussehen der Chromgrüne sehr nahe kommen, was natürlich nicht erwünscht ist. Die Erzielung des geeignetsten Farbentones ist daher für die Verwendung des Zinkgelbes zu einwandfreien Zinkgrünen von der

größten Wichtigkeit, leider jedoch nicht eine so einfache Sache, wie es auf den ersten Blick erscheinen mag. Die wichtigste Rolle spielt dabei unstreitig die Reinheit des zur Erzeugung des Gelbes gewählten Zinkoxydes, in zweiter Linie jedoch auch die Temperatur, bei welcher das chromsaure Zink gefällt wurde. Was die Auswahl des geeignetsten Zinkweißes betrifft, so tut man, ohne weitere Rücksicht auf den höheren Preis, gut, sich stets der feinsten im Handel vorkommenden Marke, des sogenannten Schneeweißes (Zinkweiß „Grünsiegel") zu bedienen. Die diesem zunächst folgende niedrigere Handelsware: Zinkweiß-Rotsiegel, ist zur Erzeugung eines allen Anforderungen entsprechenden Zinkgelbes nicht in jedem Falle brauchbar, ganz unbrauchbar ist natürlich die Sorte Zinkweiß-Schwarzsiegel.

Die Temperatur, bei welcher die Herstellung des Zinkgelbes erfolgen soll, darf nicht unter 50 C. liegen, diese Grenze aber auch nicht erheblich überschreiten. In beiden Fällen würden Zinkgelbe erhalten, die neben einer auffallend körnigen Beschaffenheit auch eine wesentlich rötlichere Färbung zeigen und dadurch Anlaß zu den vorher erwähnten Übelständen der damit hergestellten Grüne geben.

Die Bildung des hier in Frage kommenden Zinkchromates geht in der Weise vor sich, daß das in Wasser feinverteilte Zinkweiß durch Zusatz einer ganz bestimmten Menge konzentrierter Schwefelsäure teilweise in Zinksulfat übergeführt und dieses dann mittels einer konzentrierten Lösung von Kaliumbichromat gefällt wird. Das nach diesem Verfahren erhaltene Produkt besteht im wesentlichen aus einem Doppelsalze von Zinkorthochromat und Kaliumbichromat, $3\,(ZnCrO_4).K_2Cr_2O_7$, neben wechselnden Mengen von Zinkoxyd, das zwar unverändert vorhanden ist, ohne welches aber die Bildung der Verbindung und ihrer charakteristischen schwefelgelben Färbung unmöglich scheint. Färbende Substanz ist natürlich die Verbindung $3\,(ZnCrO_4).K_2Cr_2O_7$, wobei die Gegenwart des Kaliumbichromates, $K_2Cr_2O_7$, die teilweise, wenn auch nur sehr geringe Löslichkeit des trockenen Zinkgelbes in kaltem Wasser, auffälliger noch in heißem, erklärt. Da das Natriumbichromat, welches in vielen Fällen das etwas teurere Kalisalz ersetzt, nicht imstande ist, derartige Doppelsalze zu bilden, so muß von seiner Verwendung zur Fabrikation von Zinkgelben obiger Zusammensetzung abgesehen werden.

Bei der Gewinnung des Zinkgelbes in großem Maßstabe muß das dazu bestimmte Zinkweiß vorher noch einer besonderen Bearbeitung unterworfen werden, die den Zweck hat, der leidigen Griesbildung des Gelbes, welche bei nachlässiger Betriebsaufsicht leicht auftreten kann, vorzubeugen. Das Grieslichwerden der Farbe tritt hauptsächlich und häufig dann ein, wenn das Zinkweiß nicht genügend fein in Wasser verteilt wurde. Der Behandlung mit Schwefelsäure widerstehen die gröberen Partikelchen hartnäckig, da das entstandene Zinksulfat mit ihnen harte Körperchen bildet, deren Härte durch den Einfluß des später hinzukommenden Kaliumbichromates noch der-

artig erhöht wird, daß die schärfste Mahlung die körnige Beschaffenheit des fertigen Zinkgelbes nicht zu zerstören vermag. Diesem Übelstande wird jedoch abgeholfen, wenn das Zinkweiß vor seiner Versetzung mit Schwefelsäure in einen so gleichmäßig lockeren Zustand übergeführt wird, daß die Einwirkung der Säure auf alle Teile der Masse die gleiche sein kann. Zu diesem Behufe verreibt man das Zinkweiß auf einer größeren Konusmühle (Fig. 7) oder noch besser auf einer Naßkugelmühle sorgfältig mit Wasser und schlämmt danach die entstandene und zwischen den Fingern unfühlbare Paste noch durch ein feines Haar- oder Seidensieb in den Bottich. Dann wird sofort die abgewogene Menge konzentrierter Schwefelsäure (66° Bé) zugegeben. Diese Behandlung muß jedoch, da sie mit einer bedeutenden Temperaturerhöhung verbunden ist, unter allen Umständen bei sehr energischem Umrühren der ganzen Masse vorgenommen werden, wodurch eine allzu heftige Einwirkung der Säure, die um so kräftiger wird, je höher die Temperatur der Flüssigkeit im Bottich steigt, nach Möglichkeit gemildert werden kann.

Man wählt am besten die zum Verreiben und Schlämmen des Zinkweißes nötigen Wassermengen so, daß beim Versetzen der Masse mit Schwefelsäure die Temperatur nicht sehr viel unter 50° C. liegt. Es gelingt schließlich bei wiederholten Zusammenstellungen leicht, ohne Thermometer stets den gleichen Wärmegrad zu treffen. Nachdem der letzte Rest der vorgeschriebenen Schwefelsäuremenge zugesetzt wurde, erfolgt die Zugabe der Kaliumbichromatlösung, deren Temperatur sich nach der des Gemisches von Zinkoxyd und Zinksulfat im Bottich richtet. Wenn diese infolge irgendeines Zufalles weit unter 50° C. liegen sollte, so hat man die Kaliumbichromatlösung so heiß zu halten, daß beim Fällen eine Steigerung der Temperatur bis zu 50° oder wenig darüber erfolgen muß; oder umgekehrt, bei zu hoher Temperatur im Bottich eine Abkühlung durch die kälter gehaltene Chromatlösung erfolgt. Die besten Resultate bezüglich gleichmäßigen feurigen Aussehens des zu erwartenden Zinkgelbes werden erfahrungsgemäß stets dann erzielt, wenn der Zusatz der Chromkalilösung erst 30—45 Minuten nach der Zugabe der Schwefelsäure erfolgt, damit deren Einwirkung auf das Zinkoxyd eine vollständige sein kann. Natürlich ist ein ununterbrochenes Umrühren der Flüssigkeit unbedingt erforderlich.

Was die Konzentration der Chromkalilösung anbelangt, so spielt sie bei der Arbeit im großen keine so wichtige Rolle, als es nach den Beobachtungen an den quantitativ sehr viel kleineren Laboratoriumsproben den Anschein haben könnte. Man hat nur zu beobachten, daß die Chromatlösungen nicht allzu verdünnt ausfallen. Doch haben selbst verhältnismäßig stark verdünnte Lösungen — eine genaue Einhaltung der vorgeschriebenen Temperaturen vorausgesetzt — keinen merklich nachteiligen Einfluß auf das Aussehen des erzielten Zinkgelbes, nur scheint dadurch dessen Bildung bedeutend aufgehalten

zu werden. Die Zugabe der Kaliumbichromatlösung hat jedoch auf alle Fälle in dünnem Strahle und unter lebhaftem Umrühren der ganzen Masse zu geschehen, das auch nach Beendigung noch mindestens 12 Stunden fortgesetzt werden muß.

Es ist eine Hauptbedingung für den guten Ausgang des ganzen Verfahrens, daß das Zinkgelb nach erfolgter Zusammenstellung mindestens 12—16 Stunden ruhig stehen bleibt, da nach Ablauf dieser Zeit erst mit Sicherheit angenommen werden darf, daß die Bildung des Doppelsalzes 3 $(ZnCrO_4) . K_2Cr_2O_7$ endgültig vor sich gegangen ist. Je weiter diese fortschreitet, um so mehr zieht sich die anfangs sehr lockere Masse zusammen, und um so fester setzt sich der entstandene Niederschlag auf dem Boden des Bottichs ab, jedoch ist er bei richtiger Abwicklung des Vorganges immerhin noch bedeutend voluminöser, als dies bei den meisten anderen gelben Mineralfarben der Fall ist. Die sich im Verlaufe des oben angegebenen Zeitraumes allmählich über dem Niederschlag abscheidende klare Flüssigkeit zeigt stets einen mehr oder weniger wechselnden Gehalt an überschüssigem Kaliumbichromat. Ohne diesen Überschuß scheint die Entstehung eines feurigen Zinkgelbes und damit — da dessen Lebhaftigkeit naturgemäß von seinem Gehalte an Zinkorthochromat abhängig ist — auch die Bildung des letzteren in genügender Menge unmöglich zu sein, denn sobald man zur Vermeidung des Überschusses die vorgeschriebene Kaliumbichromatmenge vermindern wollte, würde man ein Produkt erhalten, das in seinem Aussehen, besonders im trockenen Zustande, nicht die entfernteste Ähnlichkeit mit dem eigentlichen Zinkgelb hat.

Die chromathaltige Flüssigkeit wird nun in einen besonderen Bottich abgezogen, der geräumig genug ist, die Flüssigkeiten von 3—4 Zinkgelbansätzen zu fassen. Wenn dieser Bottich ungefähr bis zu $^3/_4$ seines Inhaltes mit den gesammelten Laugen angefüllt ist, so schlägt man das darin vorhandene Kaliumchromat unter flottem Umrühren durch Versetzen mit verdünnter, kalter Bleizuckerlösung nieder und erhält so nach genügendem Anwachsen des entstandenen Niederschlages mit kaltem reinem Wasser als Nebenprodukt ein ganz brauchbares Chromgelb (siehe dieses), das unter Umständen allerdings größere Mengen Bleisulfat enthalten kann.

Das im Arbeitsbottich verbleibende Zinkgelb wird nach Entfernung der Chromlauge wenigstens zweimal mit kaltem Wasser ausgewaschen. Die Waschwasser, obgleich noch immer chromathaltig, sind wertlos und können ohne Bedenken in den Kanal abgelassen werden, da sich ihre Verarbeitung auf Chromgelb in der oben beschriebenen Weise infolge der allzu geringen Ausbeute nicht als lohnend erweisen würde.

Obgleich sich beim Auswaschen des Zinkgelbes jedenfalls ein Teil des in der Verbindung 3 $(ZnCrO_4) . K_2Cr_2O_7 + xZnO$ vorhandenen Kaliumbichromats löst und mit den Waschwassern verloren geht,

darf das Auswaschen doch nicht als überflüssig erachtet werden, denn die gar nicht oder zu wenig ausgewaschenen Zinkgelbe besitzen gegenüber den wirklich reinen manche Übelstände. So zeigen nicht ausgewaschene Zinkgelbe stets einen Stich ins Rötliche, der sich, so geringfügig er vordem erschien, beim Vermischen des Gelbes mit Blau, dem Tone des entstehenden Grüns doch sehr bemerklich mitteilt. Anderseits sind solche Zinkgelbe nach dem Trocknen häufig viel härter und schwerer, lassen sich infolgedessen auch weit schwieriger zu Grün verarbeiten, und diese selbst besitzen eine geringere Deckkraft, als die mit ausgewaschenem Zinkgelb hergestellten. Die Behauptung, daß durch das Auswaschen die Lebhaftigkeit des Zinkgelbes teilweise verloren geht, trifft bei richtig durchgeführter Arbeitsweise nach unserer Erfahrung nicht zu.

Nach dem Auswaschen wird das Zinkchromat in der gewöhnlichen Weise filtriert, gepreßt, in Stücke geschnitten und in Trockenkammern oder im Freien getrocknet.

Ungeachtet dessen, daß es, nach der Natur der Verbindung, sowie mit Rücksicht auf ihre Eigenschaften, eigentlich nur eine einzige wirklich brauchbare Sorte eines feurigen Zinkgelbes geben kann, sind die Gewichtsverhältnisse, in denen die zu seiner Herstellung verwendeten Rohmaterialien von den verschiedenen Fabriken gebraucht werden, anscheinend doch sehr verschieden. Nach unseren Erfahrungen erzielt man die schönste Nüance bei reichlichster Ausbeute, wenn man mit folgenden Gewichtsverhältnissen und Wassermengen arbeitet:

50 kg Zinkweiß in 600 Liter kaltem Wasser (15° C.),
24 „ Schwefelsäure 66° Bé,
50 „ Kaliumbichromat in 600 Liter heißem Wasser (70 bis 80° C.),

Ausbeute: 94 kg Zinkgelb trocken.

Eine, wenn auch nur kleine Verringerung der Gewichtsmenge des einen oder des anderen der Rohstoffe bedingt sofort ein anderes und zwar stets minderwertiges Resultat. In manchen Fabriken schlägt man bei der Herstellung des Zinkgelbes auch den umgekehrten Weg ein, d. h. man versetzt erst das aufgeschlämmte Zinkweiß mit der Chromkalilösung und läßt dann die verdünnte Schwefelsäure kalt zulaufen. Die Erfahrung hat aber gelehrt, daß man in diesem Falle größere Mengen von Kalichromat aufwenden muß, um ebenso feurige Produkte zu bekommen, ohne daß dabei die Ausbeute eine wesentlich höhere wird.

Das beschriebene Verfahren wurde 1847 von Murdoch ausgearbeitet, der damit die früheren Verfahren verließ, welche mit Chlorzink oder Zinksulfat arbeiteten, deren Verwendung schon deswegen nicht so vorteilhaft ist, weil diese Salze erst von dem ihnen immer anhaftenden Eisengehalt befreit werden müssen. Außerdem

aber sind bei der Fällung die von Zinksalzen mit Bichromaten oder Chromaten erhaltenen Niederschläge außerordentlich unbeständig. Werden sie gehörig ausgewaschen, so erhält man kaum eine Ausbeute von 40 % der Berechnung, wäscht man sie nicht aus, so erhält man ein zwar schön gefärbtes, aber sehr festes, hartes und grieseliges, als Farbmaterial unbrauchbares Gelb.

Beim Trocknen erweist sich Zinkgelb als sehr wenig empfindlich und verfärbt sich weder bei zu hoher noch zu niedriger Temperatur. Schwefelhaltigen Gasen gegenüber ist es durchaus widerstandsfähig und läßt sich auch mit allen Sulfidschwefel enthaltenden Farben mischen. Zinkgelb ist unbegrenzt lichtbeständig.

Da keine sehr sorgfältige Waschung des Zinkgelbes stattfindet, so kann es allerdings unter Umständen Säure- oder Salzreste enthalten, welche bei in Öl angeriebener Farbe zuweilen störend wirken können.

Alle anorganischen und manche organischen Säuren, namentlich Essigsäure, ebenso Ammoniak und überschüssiges Ätzalkali lösen das Zinkgelb. Wenn ein ungelöster Rückstand verbleibt, so deutet dieser auf Zusätze hin, als welche Chromgelb in erster Linie in Betracht kommt. Mit Schwefelammonium oder Schwefelwasserstoff behandelt, darf Zinkgelb sich nicht bräunen oder schwärzen.

Die quantitative Prüfung des Zinkgelbes auf seine Bestandteile ergibt nie übereinstimmende Resultate, dementsprechend ist auch die chemische Konstitution noch nicht festgestellt. Man vermutet, daß es sich um basische Zinkchromate oder saure Kaliumzinkchromate handelt.

b) **Chromgelb.**

Chrome yellow. Chromate of lead. Jaune de chrome.

Die Gruppe der sogenannten Chromgelbe hat nicht allein unter den gelben Farben den höchsten farbtechnischen Wert, sondern ihre einzelnen Glieder müssen auch überhaupt insofern mit zu den wichtigsten Mineralfarben gezählt werden, als sie, neben ihren ausgezeichneten technischen Eigenschaften, hauptsächlich auch in bezug auf die Mannigfaltigkeit ihrer Tonschattierungen, von anderen Mineralfarbengattungen auch nicht annähernd erreicht, geschweige denn übertroffen werden. Die Farbenskala der Chromgelbe umfaßt alle nur denkbaren Schattierungen vom hellsten Schwefelgelb bis zum dunkelsten (rötlichen) Orange und von diesem bis zum sattesten, tiefvioletten Rot, eine Gruppierung, wie sie reichhaltiger nicht gedacht werden kann. Dabei ist es für die Farbenfabrikation von ganz besonderer Bedeutung, daß die einzelnen Glieder der Chromgelbgruppe nicht etwa nur durch mechanische Mischungen von hellen und dunklen Anteilen, wie dies z. B. bei den grünen Farben zumeist der Fall ist, sondern jedes auch für sich nach ganz bestimmten, voneinander abweichenden Vorschriften dargestellt werden können.

Die hellen Chromgelbe, wenn sie vollkommen rein sind, bestehen, obgleich sie von sehr verschiedener Färbung sein können, bis zu einer gewissen Grenze nur aus neutralem chromsaurem Bleioxyd, $PbCrO_4$, in dem Maße aber, wie ihre Färbung allmählich ins Rötliche (orange) hinüberspielt, darf mit Sicherheit angenommen werden, daß das neutrale Bleichromat mehr und mehr in die basische Verbindung übergeht, so zwar, daß diejenigen Chromgelbe, welche schon sehr viel rötlicher als die zitronfarbigen Bleichromate sind, ohne jedoch zum eigentlichen Chromorange gerechnet werden zu können, als ein Gemisch von mehr oder weniger neutralen und basischen Bleichromaten angesehen werden müssen. Diese Auffassung scheint um so zutreffender zu sein, als man dieselben Färbungen, wenn auch vielleicht nicht ganz so feurig, tatsächlich durch mechanisches Mischen trockener neutraler Bleichromate (Chromgelb hell) mit basischen Bleichromaten (Chromorange) herstellen kann. Der Umstand, daß die hellen Chromgelbe bei der gleichen chemischen Zusammensetzung sehr verschiedene Färbungen zeigen können, hat seine Ursache in den verschiedenen Molekularformen, die das Bleichromat annimmt, und deren Bildung vorzugsweise von den Temperaturgraden abzuhängen scheint, welche die Bleichromate während oder nach ihrer Entstehung zufällig oder beabsichtigt durchmachen. Je mehr die neutralen Chromgelbe in die basische Modifikation übergehen, um so mehr ist die kristallinische Form der entstehenden Verbindung vorherrschend, die Gelbe werden nicht nur dunkler und rötlicher, sondern auch spezifisch viel schwerer, in Öl weniger deckend und in trockenem Zustande bedeutend lockerer, so daß die aus der feuchten Masse geformten Hütchen oder Stücke nach dem Trocknen kaum haltbar sind. Das ganz reine basische Bleichromat, dessen wichtigster Repräsentant das technische Chromrot ist, muß sonach die ausgeprägteste kristallinische Form aufweisen, was tatsächlich auch der Fall ist. Um also aus der reichhaltigen Farbenskala der Chromglbe eine gewisse Färbung nach vorheriger Berechnung bestimmt erzielen zu können, ist es in erster Linie von Bedeutung, die Molekularform, die dem betreffenden Bleichromate eigen ist, herbeizuführen.

Wie bei allen kristallinischen Körpern sehr konzentrierte Lösungen eine rasche Kristallbildung begünstigen, so erhalten wir auch durch die Verwendung unzureichender Wassermengen bei der Darstellung des Chromgelbes stets nur kristallinische, dunkle Farben. Umgekehrt müssen wir also um so hellere und feurigere Chromgelbe erzielen, je mehr wir die bei der Ausfällung aufgewendeten Wassermengen steigern, und die Erzeugung aller einzelnen, zwischen der hellsten und der dunkelsten Nüance liegenden Glieder der Farbenskala des Bleichromates, muß somit stets an ganz bestimmte Wassermengen gebunden sein. Die praktische Erfahrung lehrt, daß diese Folgerung durchaus den Tatsachen entspricht, denn die Einhaltung genau begrenzter Wassermengen ist bei der Darstellung der Chrom-

gelbe eines der wichtigsten Momente zur sicheren Erzielung einer vorher bestimmten Färbung.

Die Richtigkeit dieser ersten, bei der Fabrikation einwandfreier Chromgelbe zu beobachtenden Regel läßt sich leicht durch folgende zwei Parallelversuche feststellen. Wenn man sich nach der gleichen Vorschrift zwei Chromgelbe in der Weise herstellt, daß man zu dem einen Ansatz doppelt so viel Wasser verwendet als zum anderen, und im übrigen bei der Behandlung beider ganz gleich verfährt, so wird man nach dem Austrocknen der Niederschläge ohne Schwierigkeit einen erheblichen Unterschied in ihrem Aussehen feststellen können. Das mit der größeren Wassermenge gewonnene Gelb wird nämlich bedeutend heller erscheinen, als das mit der halben Menge Wasser dargestellte.

Es ist eine bekannte Erscheinung, daß die Kristallbildung durch fortgesetzte Bewegung der Mutterlaugen (Umrühren) dergestalt beeinflußt werden kann, daß an Stelle der, bei völliger Ruhe der Flüssigkeiten entstehenden, großen und vollständig ausgebildeten Kristalle, solche in fein verteilter Form (nadel- oder splitterförmig) erhalten werden, die dann im trockenen Zustande unter der Bezeichnung „in Mehlform" in den Handel gelangen. Durch das Umrühren der Flüssigkeiten während des Kristallisationsvorganges wird also die vollkommene Ausbildung der Kristalle gehemmt, eine Erscheinung, die, bei der Darstellung der Chromgelbe verwertet, für deren Aussehen von größter Tragweite ist. Denn bewirkt man die Fällung des Bleichromates, wie oben schon erwähnt, aus sehr stark verdünnten Lösungen der betreffenden Rohmaterialien und rührt außerdem die Masse sowohl während als auch nach der Entstehung des Niederschlages noch anhaltend um, so entsteht ein Produkt, das im Vergleich zu dem nach den vorher beschriebenen Versuchen erhaltenen noch heller und feuriger, zugleich aber auch lockerer und spezifisch viel leichter ist. Diese auffallende Erscheinung läßt sich mit Hilfe des bereits früher Gesagten ohne Schwierigkeit erklären. Durch das fortgesetzt lebhafte Umrühren der Flüssigkeit wird einesteils der Übergang des Bleichromates in seine kristallinische Form erfolgreich verhindert, anderseits wird es aber auch in den Zustand der feinsten Verteilung übergeführt, oder doch wenigstens eine Verdichtung des Chromgelbes, falls es schon aus so verdünnten Lösungen niedergeschlagen wurde, daß eine feinere Verteilung nicht mehr moglich wäre, aufgehalten. In je feinerer Verteilung aber die Fällung des Chromgelbes bewirkt wird, um so feuriger, lockerer und spezifisch leichter erscheint es in trockenem Zustande.

Trotz genauer Beobachtung der bereits angeführten Regeln betreffs Verwendung stets bestimmter, gleich großer Wassermengen und Fällung des Bleichromates bei anhaltendem Umrühren, wurde man aber dennoch fortwährend verschieden geartete Produkte erzielen, wenn nicht zugleich drei andere wichtige Momente bei der Darstellung

der Chromgelbe berücksichtigt werden. Es sind dies: 1. die Temperaturen, bei welchen die Zusammensetzung der Bleichromate bewirkt wird, 2. die Zeit, welche bis zur Beendigung dieser Zusammensetzung verfließt und 3. die Art und Weise, wie das Auswaschen der Farbe nach beendigter Fällung vorgenommen wird.

Was die Beobachtung der geeigneten Temperaturen bei der Fabrikation der Bleichromate betrifft, so gilt hier im allgemeinen die Regel, daß die Färbung um so heller ausfällt, je niedriger die Temperatur der Flüssigkeiten gehalten wird, und folglich um so rötlicher, je höher diese steigt. Es scheint somit, daß die steigende Temperatur das Kristallinischwerden des gefällten Bleichromates beschleunigt, denn dies tritt selbst dann noch ein, wenn ganz trockenes, helles Chromgelb nachträglich mit Wasser in der Siedehitze behandelt wird, allerdings ist der Unterschied gegen die ursprüngliche Färbung nicht so auffallend, als er bei der direkten Fällung in heißem Zustande zu Tage treten würde. Außer einer bedeutend rötlicheren Färbung zeigt das entstandene Gelb in diesem Falle auch noch andere Eigenschaften, die von denen des kaltgefällten und im übrigen gleichartig behandelten Chromgelbes ganz wesentlich abweichen. Vor allem nimmt der sonst feinverteilte Niederschlag bei höherer Temperatur eine flockige Beschaffenheit an und bildet nach dem Absetzen eine sehr voluminöse, schwammige Masse, die ungemein rasch filtriert und beim Abpressen unter Abgabe großer Wassermengen stark zusammengeht. Die daraus geformten Stücke zeigen nach dem Trocknen auf der Bruchfläche eine eigentümliche faserige oder filzartige Struktur und besitzen eine auffallend geringe spezifische Schwere.

Genau dieselben Veränderungen, wie durch den Einfluß höherer Temperaturen, erleiden die hellen Chromgelbe auch dann, wenn ihre Herstellung, besonders aber das Aussüßen, eine ungewöhnlich lange Zeit in Anspruch nimmt. Denn da diese Behandlung, auch wenn sie in der denkbar kürzesten Zeit ausgeführt wird, ohnehin stets ein merkliches Nachdunkeln bedingt, so ist es ganz natürlich, daß diese Veränderung um so weiter fortschreitet, je langsamer man beim Auswaschen der Chromgelbe verfährt. Auf diesen wichtigen Umstand hat man bei der Herstellung nicht nur der ganz hellen, sondern auch der schon mehr zitronfarbigen Chromgelbe ganz besonders Rücksicht zu nehmen, denn selbst wenn man alle Bedingungen zur Erzeugung eines mustergültigen Chromgelbes erfüllt hat, so ist es doch in keinem Falle möglich, denjenigen Farbenton, wie er gleich bei der Ausfällung sich zeigte, durch den ganzen Hergang festzuhalten, und man muß daher bei der Nachahmung einer bestimmten Chromgelbsorte stets mit dem unvermeidlichen Nachdunkeln des Bleichromates durch das Auswaschen rechnen. Dieses Nachdunkeln ist aber naturgemäß um so bemerkbarer, je heller das herzustellende Chromgelb sein soll, woraus ohne weiteres gefolgert werden kann, daß es auf die

gewöhnliche einfache Art der Fällung überhaupt unmöglich ist, die denkbar hellste Chromgelbsorte zu erzielen. Tatsächlich müssen wir auch, wie wir später sehen werden, einen ganz besonderen Weg einschlagen, um ein durch das unerläßliche Auswaschen bedingtes Nachdunkeln der hellsten Chromgelbsorten erfolgreich zu verhindern.

Wenn wir das bis jetzt Gesagte kurz zusammenfassen, so kommen wir zu folgenden, bei der Herstellung aller nicht orangen Chromgelbe strenge zu beobachtenden allgemeinen Regeln:

a) Anwendung von möglichst viel Wasser und sehr verdünnten Lösungen;
b) anhaltendes, energisches Umrühren während und nach der Zusammensetzung des Chromgelbes;
c) Einhaltung möglichst niedriger Temperaturen;
d) Vermeidung größeren Zeitverlustes, sowohl bei der Zusammensetzung, als besonders auch im Verlaufe des Aussüßens aller Bleichromate.

Die Verwendung technisch reiner Rohmaterialien gilt hierbei als selbstverständliche Voraussetzung.

Zur Herstellung der verschieden gefärbten Bleichromate hat man im Laufe der Zeit und mit den Fortschritten der Technik alle löslichen und die meisten unlöslichen Bleisalze herangezogen und ist auf diese Weise allmählich zu einer Unmenge von Fabrikationsvorschriften gelangt, die jede für sich, je nach Wahl des Rohmaterials, ein anderes Resultat herbeiführen können. Von den zur Fällung verwendeten Chromsalzen kommen jedoch nur das chromsaure Kali und in neuerer Zeit auch das etwas billigere chromsaure Natrium in Betracht, welche beide sowohl in Form des sauren als auch des neutralen Salzes Anwendung finden. Während das erstere nur in Gestalt des doppeltchromsauren Kalis (Kaliumbichromat) im Handel vorkommt und man sich die neutrale Verbindung durch Neutralisieren mit Soda selbst darstellen muß, kann man das chromsaure Natrium sowohl als saures wie auch als neutrales Salz beziehen.

Von den löslichen Bleisalzen spielt bei der Chromgelbfabrikation das neutrale essigsaure Blei — der uns schon von der Bleiweißgewinnung bekannte Bleizucker — unstreitig die größte Rolle, aber auch das salpetersaure Blei (Bleinitrat) und das schwer lösliche Chlorblei finden heute daneben vielfach Anwendung. Von den in Wasser unlöslichen Bleiverbindungen ist in erster Linie das Bleiweiß, in geringerem Maße auch das schwefelsaure Blei (Bleisulfat, Akschar usw.) zur Herstellung von Chromgelben wichtig geworden.

Das essigsaure Blei ist nur in Gestalt des kristallisierten Bleizuckers im Handel erhältlich, der entweder direkt, was im weitaus größeren Umfange der Fall ist, als solcher verwendet wird, oder bei der Herstellung der basischen Bleichromate auch als Ausgangsmaterial zur Gewinnung des dabei benützten basischen Bleiacetates dient. Man stellt sich das letztere dadurch her, daß man eine Blei-

zuckerlösung so lange mit fein gemahlener Bleiglätte kocht, als diese noch von jener aufgenommen wird. Da wir dieses Verfahren bei der Bleiweißfabrikation (französisches Verfahren) schon ausführlicher beschrieben haben, so können wir auf das dort Ausgeführte verweisen.

Die Größe der Kristalle spielt beim Einkaufe des Bleizuckers zur Chromgelbfabrikation keine Rolle, man sehe nur darauf, reine ungefärbte Ware zu erhalten, da der braune, aus ungereinigtem Holzessig hergestellte Bleizucker zu den meisten Chromgelbsorten nicht gut brauchbar ist. Der Bleizucker kristallisiert in vierseitigen Säulen, welche sich sehr leicht in Wasser lösen und schon bei mäßiger Erhitzung schmelzen. Er besitzt die chemische Formel $Pb(C_2H_3O_2)_2 . 3 H_2O$.

Das salpetersaure Bleioxyd, Bleinitrat, $Pb(NO_3)_2$, kommt im Handel als ein schweres Salz vor, das große milchweiße oktaedrische Kristalle bildet, die in Wasser ebenfalls sehr leicht löslich sind. Es wird fabrikmäßig durch Auflösen von Bleioxyd oder metallischem Blei in verdünnter Salpetersäure hergestellt.

Chlorblei, $PbCl_2$, bildet im kristallisierten Zustande kleine weiße, glänzende, sechsseitige Nadeln und Blättchen, in sehr fein verteilter Form dagegen ein schweres, weißes und zartes Pulver. In beiden Fällen ist es in Wasser nur schwer löslich. Am leichtesten erhält man diese Verbindung durch Behandeln von Bleioxyd mit Salzsäure oder auch durch Vermischen eines löslichen Bleisalzes mit Kochsalzlösung oder Salzsäure, wobei es sich als massiver kristallinischer, weißer Niederschlag abscheidet. Da es bei der Verwendung des Chlorbleies zur Chromgelbfabrikation hauptsächlich auf den billigen Herstellungspreis ankommt, so empfiehlt es sich, seine Erzeugung durch Umsetzung des technischen Bleiweißes mit Salzsäure vorzunehmen. Zu diesem Behufe behandelt man pulverförmiges Bleiweiß, das man zwecks feinster Verteilung noch mit Wasser auf einer Trichtermühle in derselben Weise, wie dies schon bei der Verwendung des Zinkweißes zur Darstellung des Zinkgelbes näher beschrieben wurde, verreibt, so lange mit reiner technischer Salzsäure, als sich noch ein Aufbrausen, welches von der freiwerdenden Kohlensäure herrührt, bemerkbar macht, wobei man darauf zu achten hat, daß ein erheblicher Überschuß an Salzsäure nicht eintritt. Sollte dies durch irgendeinen Zufall doch geschehen sein, so kann man durch neuerlichen Zusatz von Bleiweiß in kleineren Mengen den entstandenen Überschuß von Salzsäure wieder abstumpfen und zwar fügt man das Bleiweiß dann so lange unter gründlichem Umrühren der Masse zu, als das oben erwähnte Aufschäumen noch erfolgt. Das auf diese Weise entstandene, höchst fein verteilte Chlorblei kann direkt zur Herstellung von Bleichromat verwendet werden, da es sich schon in dieser Form mit neutralem Kalium- oder Natriumchromat zu Chromgelb umsetzt.

Auf andere, noch billigere Weise kann man Chlorblei, das dann allerdings die basische Modifikation, $PbCl_2.Pb(OH)_2$, dieses Salzes darzustellen scheint, dadurch erhalten, daß man feingemahlene Bleiglätte mit einer möglichst konzentrierten Kochsalzlösung unter zeitweiligem Durcharbeiten der breiigen Masse behandelt. Man verfährt dabei am besten folgendermaßen: 100 Teile fein gemahlene Bleiglätte (Silberglätte) werden in trockenem Zustande mit 10 Teilen Kochsalz innig gemischt und das Gemenge in einem hölzernen Bottich mit so viel warmem Wasser verrührt, daß ein ziemlich steifer Brei entsteht. Nach fünf- bis sechsstündigem Durcharbeiten, während welcher Zeit sich das Gemisch stark aufgebläht hat, ist die Umsetzung gewöhnlich vollständig. Sollte die Masse so dick geworden sein, daß ein Umarbeiten nicht gut möglich ist, so fügt man wieder soviel warmes Wasser zu, bis die frühere breiige Beschaffenheit des Gemenges eintritt. Diese Arbeitsweise wiederholt man so oft, als noch unzersetztes Bleioxyd vorhanden ist, was man leicht an der rötlichen Färbung des Gemisches erkennt. Ist es vollständig weiß geworden, so kann man den Umwandlungsprozeß der Glätte in Chlorblei als beendigt ansehen. Bei dem Vorgange entzieht das Bleioxyd dem Kochsalz das Chlor und vereinigt sich mit diesem vorerst zu Chlorblei, $PbCl_2$, das sich infolge seiner Fähigkeit, Bleioxyd aufzunehmen, mit einem anderen Teile Bleioxyd und dem gegenwärtigen Wasser umsetzt, wobei sich als Nebenprodukt Ätznatron bildet.

$2\,PbO$	+	$2\,NaCl$	+	$2\,H_2O$	=	$PbCl_2.Pb(OH)_2$	+	$2\,NaOH$
Bleiglätte		Kochsalz		Wasser		Basisches Chlorblei		Ätznatron

Die Gegenwart des Ätznatrons ist der Verwendung des Gemenges zur Herstellung von hellen Bleichromaten hinderlich, weshalb es in solchen Fällen durch Auswaschen mit kaltem Wasser oder durch Abstumpfen mit einer Mineralsäure entfernt werden muß. Die direkte Verwendung des Chlorbleies im Verein mit dem gleichzeitig entstandenen Ätznatron ist nur zur Darstellung basischer Chromgelbe (Chromorange, Chromrot) zulässig, die dann auch durch den Zusatz einer konzentrierten Kaliumbichromatlösung nach einiger Zeit, mit neutralem Kaliumchromat dagegen sofort entstehen.

Von den unlöslichen Bleiverbindungen kommt in erster Linie das Bleiweiß in Betracht. Mit neutralem chromsaurem Kali in der Siedehitze behandelt, wird das Bleiweiß vollkommen in basisches Bleichromat übergeführt, auf welche Eigenschaft die neuere Darstellung des Chromrotes begründet ist. Zwecks seiner Verwendung zur Chromgelbfabrikation muß das Bleiweiß nicht nur in trockenem Zustande, sondern auch noch zu wiederholtem Male naß höchst fein vermahlen werden, was in Ermangelung eines Naßganges auch auf einer größeren Trichtermühle geschehen kann. Es scheint, daß farbkräftige und wirklich feurige Chromgelbe nur mit denjenigen Bleiweißsorten erzielt werden können, die den normalen Gehalt an Bleihydrat zeigen,

denn die Umsetzung des Kaliumchromates mit z. B. französischem Bleiweiß ist wenigstens nach den gewöhnlichen Vorschriften zu hellen Chromgelben, vorzugsweise auf kaltem Wege, eine höchst unvollkommene. Die erhaltenen Bleichromate haben ein fahles Aussehen und sind, im Gegensatze zu den unter denselben Bedingungen aus deutschem Bleiweiß gewonnenen, in ausgetrocknetem Zustande ungemein schwer. Dagegen hat das mehr oder weniger rein weiße Aussehen der betreffenden Bleiweißsorte auf die Lebhaftigkeit des damit erzielten Chromgelbes gar keinen oder doch nur einen äußerst geringen Einfluß.

Die Verwendung des schwefelsauren Bleies in der Chromgelbfabrikation, wozu es sich zur Herstellung gewisser Chromgelbsorten recht gut eignet, ist mit der Zeit immer seltener geworden. Indirekt verwendet, d. h. gleichzeitig mit dem betreffenden Bleichromat durch Schwefelsäure aus Bleizucker gefällt, spielt es jedoch bei der Gewinnung kanariengelber Chromgelbsorten noch immer eine sehr wichtige Rolle. Die Fällung solcher Bleichromate wird dann in der Weise vorgenommen, daß man dem zur Verwendung kommenden Kaliumbichromat eine bestimmte Menge Schwefelsäure zusetzt und mit dieser Mischung eine entsprechend berechnete Bleizuckerlösung niederschlägt. Je nach dem Gehalte an mitgefälltem Bleisulfat werden die entstandenen Chromgelbe heller und zeigen sich besonders beim nachfolgenden Auswaschen mit Wasser ziemlich unempfindlich, d. h. sie dunkeln dabei wenig oder gar nicht nach. An Stelle der Schwefelsäure ist es auch zulässig, dem Kaliumbichromat schwefelsaure Salze, wie Alaun, Tonerdesulfat, Glaubersalz usw. zuzumischen, denen dann dieselbe Aufgabe wie der Schwefelsäure, nämlich mit dem Bleizucker schwefelsaures Blei zu bilden, zufällt; jedoch hat es den Anschein, als ob das dadurch entstehende Bleisulfat teilweise andere Eigenschaften besitze, als dasjenige mit Schwefelsäure und Bleizucker gefällte, denn die auf diese Weise erhaltenen Chromgelbe, besonders die sehr hellen, setzen sich beim Auswaschen nur äußerst langsam, und die Waschwasser enthalten stets noch eine gewisse Menge Bleisulfat und Bleichromat in so fein verteiltem Zustande, daß sie ein undurchsichtiges, milchiges Aussehen haben. Die Waschwasser verändern zum Teil ihr Aussehen meist auch dann nicht, wenn man sie durch Filtrierpapier laufen läßt, weil der Bleisulfatniederschlag so fein ist, daß er selbst die Poren des besten Filtrierpapieres noch durchdringt.

Wir gehen nunmehr zur Besprechung der Fabrikationsmethoden der einzelnen Chromgelbsorten über.

1. Die Darstellung der schwefel- oder kanarien- und hellzitrongelben Bleichromate.

Wir haben schon bei der Aufstellung der allgemeinen Regeln, welche bei der Fabrikation der nichtorangen Chromgelbe zu beob-

achten sind, hervorgehoben, daß durch die einfachen Fällungen des Kalimbichromates mit den löslichen Bleisalzen die denkbar hellsten, also die schwefel- oder kanariengelben Chromgelbsorten aus dem Grunde nicht erhalten werden können, weil die entstehenden Niederschläge durch das in allen Fällen ganz unerläßliche, nachfolgende Auswaschen so erheblich nachdunkeln, daß sie nach dem Austrocknen zu den dunkelzitronfarbigen Bleichromaten gerechnet werden müssen. Anders verhält sich jedoch die Sache, wenn wir zugleich mit dem Bleichromat eine gewisse Menge Bleisulfat dadurch entstehen lassen, daß wir der Lösung des Kaliumbichromates Schwefelsäure oder ein lösliches schwefelsaures Salz zufügen und mit diesem Gemisch die vorher bereitete Bleisalzlösung fällen. Die so erhaltenen Chromgelbe zeigen beim späteren Auswaschen weder den störenden Übelstand des oben erwähnten Nachdunkelns, noch sind sie dem Umschlagen so leicht unterworfen, wie die einfachen Chromgelbe, bei welchen diese unangenehme Erscheinung etwas ganz Gewöhnliches ist. Diese Widerstandsfähigkeit der Chromgelbe, welche mitgefälltes Bleisulfat enthalten, gegen Einflüsse, denen die einfachen Bleichromate ohne weiteres erliegen, ist selbst dann schon bemerkbar, wenn die Schwefelsäuremenge im Verhältnis zum Kaliumbichromat nur äußerst gering ist, wird aber auffallender mit der Zunahme des Schwefelsäuregehaltes. In dem Maße also, wie die Schwefelsäuremenge im Verhältnis zum Kaliumchromat schwankt, ändert sich auch der Ton der Chromgelbe, sie werden um so heller, je mehr der Gehalt an Schwefelsäure steigt, und um so dunkler, richtiger gesagt, rötlicher, je geringer er wird.

Die Erfahrung lehrt, daß man im trockenen Zustande brauchbare Chromgelbe nur dann erhält, wenn bei der Ausfällung das Verhältnis zwischen Bleizucker und Kaliumchromat so gestellt wird, daß stets wenigstens 5 % vom Gewichte des ersteren im Überschuß bleiben. Dadurch wird zwar ein allzu rasches und lebhaftes Nachdunkeln der Bleichromate während des Auswaschens nicht ganz verhindert, immerhin zeigen sie jedoch in getrocknetem Zustande ein bedeutend lebhafteres Aussehen, als wenn weder das eine noch das andere Salz im Überschusse war. Mit Rücksicht auf das eben Gesagte sollte man auf 100 Teile Bleizucker niemals mehr als 37½ Teile Kaliumbichromat verwenden, ein Verhältnis, das so ziemlich für alle Chromgelbe gelten kann.

Wenn wir also, zwecks Herstellung schwefel- oder kanariengelber Bleichromate, einen bestimmten Zusatz von Schwefelsäure zu machen beabsichtigen, so ist das vorgenannte Verhältnis zwischen Bleizucker und Kaliumbichromat dahin zu ändern, daß auch in diesem Falle der als maßgebend angenommene Überschuß von 5 % des ersteren bei der gemeinsamen Ausfällung aller Rohmaterialien verbleibt. Demnach müssen wir, bei steigender Schwefelsäuremenge, diejenige des Kaliumbichromates nach einer ganz bestimmten Proportion herab-

mindern. Diese ist, in Zahlen ausgedrückt, 0,65 H_2SO_4 : 1,00 $K_2Cr_2O_7$, oder in die Praxis umgesetzt: Wir müssen bei Erhöhung der Schwefelsäuremenge um 0,65 die Menge des Kaliumbichromates um 1,00 Gewichtsteile verringern, um das in der Praxis als normal angenommene Verhältnis zwischen Bleizucker und Kaliumbichromat, das bei der Fällung einen Überschuß von ca. 5 % Bleizucker vorsieht, aufrecht zu erhalten.

Folgende Zusammenstellung veranschaulicht das eben Gesagte in deutlichster Weise:

	Blei-zucker	Schwefelsäure 66° Bé	Kalium-bichromat		Blei-zucker	Schwefelsäure 66° Bé	Kalium-bichromat
Sorte 20	100	—	37,5	Sorte 10	100	6,50	27,5
„ 19	100	0,65	36,5	„ 9	100	7,15	26,5
„ 18	100	1,3	35,5	„ 8	100	7,80	25,5
„ 17	100	1,95	34,5	„ 7	100	8,45	24,5
„ 16	100	2,6	33,5	„ 6	100	9,10	23,5
„ 15	100	3,25	32,5	„ 5	100	9,75	22,5
„ 14	100	3,90	31,5	„ 4	100	10.40	21,5
„ 13	100	4,55	30,5	„ 3	100	11,05	20,5
„ 12	100	5,20	29,5	„ 2	100	11,70	19,5
„ 11	100	5,85	28,5	„ 1	100	12,35	18,5

Hierbei stellt der Färbung nach Nr. 1 die hellste, Nr. 20 die dunkelste Chromgelbsorte dieser Reihe vor, und alle übrigen zwischen den beiden liegenden Nummern zeigen voneinander abweichende Tönungen, so zwar, daß die Sorten von 1—10 einschließlich mit der Bezeichnung schwefel- oder kanariengelb und von 11—19 einschließlich mit der Benennung hellzitrongelb als Handelsware zu belegen wären. Es läßt sich natürlich noch eine viel reichhaltigere Auswahl herstellen, wenn man beispielsweise die Schwefelsäuremenge nur je um 0,325 Gewichtsteile erhöhen und dementsprechend diejenige des Kaliumbichromates um 0,5 Gewichtsteile vermindern würde. Auch andere Zahlenverschiebungen sind statthaft, wenn nur immer die Proportion zwischen Schwefelsäure und Kaliumbichromat 0,65 : 1,00 aufrecht erhalten wird. Wie dies geschehen kann, zeigt folgendes Beispiel, wobei die Absicht angenommen wird, die Schwefelsäure um je 0,5 Gewichtsteile zu erhöhen. Es gilt dann die Gleichung:

$$0{,}65 : 1{,}00 = 0{,}5 : X., \text{ woraus}$$

$$X = \frac{10.5}{65} = 0{,}77$$

sich ergibt, was bedeutet, daß in diesem Falle die Gewichtsmenge des Kaliumbichromates um je 0,77 Gewichtsteile herabzusetzen wäre usw.

Will man sich zur Darstellung der kanariengelben Chromgelbsorten des basisch essigsauren Bleies bedienen, so wird weder das Verfahren, noch das Ergebnis ein anderes. Man hat jedoch folgendes zu berücksichtigen: Man verwendet am vorteilhaftesten ein basisch essig-

saures Bleioxyd, welches auf dieselbe Menge Essigsäure, wie sie im kristallisierten Bleizucker vorhanden ist, gerade die doppelte Menge Bleioxyd enthält, als dieser.

Der kristallisierte Bleizucker $Pb(C_2H_3O_2)_2 . 3\,H_2O$ enthält in 100 Teilen:

26,92	Essigsäure
58,83	Bleioxyd
14,25	Kristallwasser
100,00	

Zur Erzeugung des erwähnten basischen Bleiacetates hat man also 100 Teile kristallisierten Bleizucker mit 59 Teilen Bleiglätte in der Siedehitze unter anhaltendem Umrühren so lange zu behahdeln, bis sich die Glätte vollkommen gelöst hat. Die erhaltene Menge basisch essigsauren Bleies entspricht dann in ihrem Bleigehalte der doppelten Menge des angewendeten Bleizuckers, also 200 Gewichtsteilen. Um mit den Gewichtsverhältnissen, wie sie in der Tabelle angegeben wurden, zu arbeiten, müssen die 100 Teile Bleizucker durch 50 Teile davon und 29,5 Teile Bleiglätte ersetzt werden, während die Schwefelsäure- und Kaliumbichromatmengen bei Erzielung der gleichen Ergebnisse unverändert bleiben. Es empfiehlt sich, nach dieser Methode zu arbeiten, denn die danach erzielten Chromgelbe stellen sich dem Materialpreise nach wesentlich billiger, als die mit reinem Bleizucker allein gewonnenen.

Zur fabrikmäßigen Darstellung der kanarien- und hellzitrongelb gefärbten Bleichromate bedarf man zum mindesten dreier Bottiche von sehr verschiedenen Abmessungen. Der Arbeitsbottich, in dem die Fällung vorgenommen werden soll, muß nach der Regel, daß die Bleichromate um so lebhafter und spezifisch leichter ausfallen, je mehr Wasser man bei ihrer Herstellung verwendet, möglichst groß gewählt werden. Wenn es der Raum gestattet, benützt man einen Bottich von mindestens 1,5 m lichtem Durchmesser und 1,75—1,80 m lichter Höhe, aus starkem, astfreiem Tannenholz gearbeitet, doch sind auch größere Maße zulässig. Ein kleiner Bottich von etwa 0,9 m Durchmesser und 1,10 m Höhe von demselben Material dient zur Herstellung der Bleizuckerlösung bzw. des basisch essigsauren Bleioxydes, und muß für den letzteren Fall mit einer direkten Dampfzuleitung versehen sein. Der dritte Bottich, in welchem man die Kaliumbichromatlösung herstellt und das Mischen mit Schwefelsäure vornimmt, kann dieselben Abmessungen haben, wie der letztbeschriebene, nötigenfalls aber auch etwas kleiner sein. Die Anordnung der Bottiche, wie sie in Fig. 5 abgebildet ist, ist besonders für die hellen Chromgelbe sehr zu empfehlen, anderenfalls stellt man den Fällungsbottich so auf, daß der Inhalt der dicht dabei befindlichen kleineren Bottiche bequem und nach und nach darein entleert werden kann.

Beim Beginne der Arbeit löst man unter Umrühren die abgewogenen Rohmaterialien in dem dazu bestimmten kleineren Bottiche in soviel heißem Wasser, als sie zu ihrer vollständigen Lösung bedürfen. Danach füllt man den das Bleiacetat enthaltenen Bottich bis zum Rand, den Chromkalibottich dagegen nur bis zu drei Viertel seines Rauminhalts mit kaltem Wasser. Während man den ersteren nach gehöriger Mischung ruhig stehen läßt, damit sich etwa vorhandene Verunreinigungen absetzen können, fügt man der Kaliumbichromatlösung die abgewogene Schwefelsäuremenge unter beschleunigtem Umrühren zu, füllt danach auch diesen Bottich bis zum Rande mit kaltem Wasser auf und überläßt die Mischung schließlich ebenfalls einstweilen der Ruhe.

Unterdessen wurde auch der Fällungsbottich bis etwas über die Hälfte seines Inhalts mit reinem kaltem Wasser beschickt, welchem nun vorerst die völlig abgestandene Bleiacetatlösung durch ein feines Haar- oder Seidensieb zugesetzt wird, wobei anhaltend zu rühren ist, damit sich Wasser und Bleiacetat innig vermischen. Dann folgt die Chromkali-Schwefelsäuremischung, und zwar in möglichst dünnem Strahle, um das sich bildende Bleichromat im Zustande feinster Verteilung zu erhalten. Während der Fällung und eine Stunde nachher wird ohne Unterbrechung umgerührt. Die Art und Weise, wie die Chromkalilösung zugegossen wird, ist für die sich bildenden Chromgelbe von größter Bedeutung. Die Zugabe soll nicht nur in möglichst dünnem Strahle erfolgen, sondern auch tunlichst gleichmäßig und ohne Unterbrechung. Da dies mit der Hand schwierig ist, so sollte man mit dieser Arbeit nur geübte und gewissenhafte Leute betrauen, die wissen, um was es sich dabei handelt. Noch besser ist es natürlich, die ganze Verrichtung mit Hilfe der in Fig. 5 abgebildeten Einrichtung auszuführen.

Nachdem sich der Bleichromatniederschlag im Arbeitsbottich genügend gesetzt hat, was meistens sehr rasch geschieht, läßt man die überstehende Flüssigkeit, die stets ganz klar und ungefärbt sein soll, möglichst vollständig ablaufen.

Das nun folgende Auswaschen des Chromgelbes muß mit ganz besonderer Sorgfalt und tunlichst ohne Zeitverlust vorgenommen werden. Je nach der Größe des zur Verfügung stehenden Arbeitsbottichs muß es 2—3mal wiederholt werden. In vielen Fabriken pflegt man den Waschwässern je $^{1}/_{2}$—$^{3}/_{4}$ kg Bleizucker zuzusetzen, eine Maßnahme, die nur befürwortet werden kann. Schließlich wird der ausgewaschene Niederschlag rasch filtriert, abgepreßt und der erhaltene Teig in viereckige oder runde Stücke oder auch in kleine Hütchen geformt. Man trocknet im Freien oder bei 35—50° C. in künstlich geheizten Trockenräumen. Ein „scharfes" Trocknen, wie es von manchen Autoren empfohlen wird, ist den hellen Bleichromaten durchaus schädlich, weshalb hier besonders vor einem allzu beschleunigten Austrocknen gewarnt werden möge.

Über die Rolle, welche das in den eben beschriebenen Chromgelben mitgefällte Bleisulfat in chemischer Hinsicht spielt, bestehen die widersprechendsten Ansichten. Während einerseits angenommen wird, daß diese Gelbe als Doppelverbindungen, Bleisulfochromate, aufgefaßt werden müssen, wird anderseits die Möglichkeit der Entstehung solcher Verbindungen bestritten. Obgleich allerdings verschiedene Umstände für das Bestehen der Bleisulfochromate sprechen, so sind doch auch triftige Gründe für die Annahme vorhanden, daß wir es dabei nur mit einer rein mechanischen Mischung von Bleichromat und Bleisulfat zu tun haben. Für die erstere Ansicht spricht die Tatsache, daß sich die durch gleichzeitiges Mitfällen des Bleisulfates gewonnenen Chromgelbe, besonders beim nachfolgenden Auswaschen, ganz anders verhalten, als beispielsweise jene, welche dadurch erzeugt werden, daß man die entsprechende Menge Bleichromat unter denselben Bedingungen auf Bleisulfat niederschlägt, welches vorher durch Fällen von Bleizucker mit Schwefelsäure dargestellt und ausgewaschen wurde. Während die ersteren Chromgelbe beim Auswaschen so gut wie unverändert bleiben, dunkeln die letzteren genau in demselben Maße nach, wie die einfach gefällten Bleichromate. Wenn wir noch weiter gehen wollten, so ließe sich behaupten, daß, falls das Bleisulfat einfach als aufhellendes Verdünnungsmittel in den betreffenden Bleichromaten anzusehen sei, dann auch andere unempfindliche, dem Bleisulfate ähnliche Körper, wie z. B. Schwerspat, noch mehr aber Blanc fixe, zum mindesten mit Bleichromat die gleichen Färbungen liefern müßten, wie es dort der Fall ist. Dies ist jedoch keineswegs zutreffend, denn die mit Schwerspat oder Blanc fixe unter denselben Bedingungen hergestellten Chromgelbe gleichen den Bleisulfochromaten nach dem Austrocknen weder in ihrem äußeren Ansehen, noch sind sie, trotz des bedeutend geringeren Volumgewichts des Baryumsulfates gegenüber demjenigen des Bleisulfates ($BaSO_4$: Vol.-Gew. 4,48—4,53; $PbSO_4$: Vol.-Gew. 6,2—6,38) im trockenen Zustande ebenso leicht und voluminös, wie diese. Die letztere Tatsache ist jedenfalls sehr bezeichnend und könnte allein schon zu der Annahme berechtigen, daß die genannten Bleisulfochromate in Wirklichkeit sich bilden. Dem scheint aber der Umstand zu widersprechen, daß einerseits beim Versetzen der schwefelsauren Kaliumbichromatlösung mit einem löslichen Bleisalz immer zuerst Bleichromat ausfällt, und nachträglich erst das Bleisulfat, anderseits ist es möglich, den als Bleisulfochromat angesehenen Chromgelben das in ihnen enthaltene Bleisulfat mittels unterschwefligsaurem Natrium, wenn auch nur äußerst schwierig, immerhin aber vollständig zu entziehen. Freilich läßt sich später durch Vereinigung der beiden auf vorgenannte Weise getrennten Bestandteile in keinem Falle, selbst nicht durch innige Verreibung in nassem Zustande, ein dem früheren Chromgelb auch nur ähnliches Produkt wieder herstellen.

In neuerer Zeit ist die Herstellung der schwefelfarbigen Chromgelbe aus Bleiweiß, das sich infolge seines hohen Bleioxydgehaltes (86 %) billiger als irgendein lösliches Bleisalz stellt, sehr beliebt geworden. Zwar ist es möglich, durch direkte Behandlung von Bleiweiß mit Kaliummonochromat oder Kaliumbichromat Chromgelbe zu erzielen, diese haben aber insofern keinen technischen Wert, als neben auffallend großer Schwere ihr Aussehen sehr stumpf und fahl ist. Es ist daher bei der Verwendung des Bleiweißes vor allen Dingen erforderlich, dieses in eine Lösung überzuführen. Als Lösungsmittel dient hierzu heute fast ausschließlich 36grädige Salpetersäure. Man führt bei der Lösung gewöhnlich nur einen Teil des vorhandenen Bleiweißes in Bleinitrat über, weil bei der Fällung mit Kaliumbichromat allein, oder im Verein mit Schwefelsäure oder Tonerdesulfat, naturgemäß immer zuerst das gebildete lösliche Bleisalz angegriffen wird, wobei seine Säure, durch das saure Fällungsmittel in Freiheit gesetzt, bis zur Beendigung der Fällung immer wieder von neuem auf das noch vorhandene Bleiweiß lösend einwirkt. Für die Darstellung schwefelfarbiger Bleichromate ist von besonderer Wichtigkeit, daß die bei dem vorgenannten Verfahren fortwährend stattfindende Bildung von salpetersaurem Kalium durch die regenerierte Säure und das Alkali des Bichromates vom Anfange bis zum Schlusse der Umsetzung eine stetige Abnahme der ersteren bedingen muß, denn um den Eintritt der alkalischen Reaktion, welche die Bildung eines basischen Bleichromates herbeiführen würde, zu vermeiden, ist es nötig, zum mindesten so viel Salpetersäure zum Lösen des Bleiweißes zu verwenden, als die vollständige Neutralisation des im aufgewendeten Kaliumbichromat vorhandenen Alkalis durch die regenerierte Säure erfordert. Diese Salpetersäuremenge läßt sich nach der Gleichung

$K_2Cr_2O_7$	+ $2\,HNO_3$	= $2\,KNO_3$	+ $2\,CrO_3$	+ H_2O
Kalium-bichromat	Salpetersäure	Kaliumnitrat	Chromsäure anhydrid	Wasser

leicht berechnen, wenn wir für Kaliumbichromat und Salpetersäure deren Molekulargewichte setzen. Es ist dann die Salpetersäuremenge auf 100 Teile Kaliumbichromat bezogen, gleich

$$295 : (2 \times 63) = 100 : X$$

$$X = \frac{12600}{295} = 42{,}71\ \%\ \text{reiner Salpetersäure (wasserfrei).}$$

Da aber 1 Teil wasserfreier Salpetersäure 1,9 Teile einer solchen von 36° Bé entspricht, so ist die oben erhaltene Zahl 42,71 mit 1,9 zu multiplizieren, um den Prozentsatz für eine 36grädige Salpetersäure zu erhalten: $42{,}71 \times 1{,}9 = 71{,}14\ \%$, d. h. wir müssen bei der Herstellung schwefelgelber und hellzitronfarbiger Bleichromate aus Bleiweiß zu diesem mindestens 72 % vom Gewichte des bei der

Fällung verwendeten Kaliumbichromates zu 36grädiger Salpetersäure fügen, um sämtliches in dieser Kaliumbichromatmenge vorhandene Alkali zu binden.

Die Verwendung schwefelsaurer Tonerde an Stelle der Schwefelsäure bedeutet insofern keinen Verlust an regenerierter Säure, als das durch Umsetzung mit dem Bleinitrat entstehende Tonerdenitrat in der Weise auf das vorhandene Bleiweiß einwirkt, daß unter Entweichen von Kohlensäure Tonerdehydrat, und von neuem Salpetersäure, gebildet wird.

Im übrigen ist die Behandlung dieser Chromgelbe genau dieselbe wie vorher beschrieben.

Will man bei der Herstellung der schwefelgelben Bleichromate das basische Chlorblei als Ausgangsmaterial benützen, so ist es, da man dieses Salz stets in Teigform vor sich hat, vor allem nötig, den Wassergehalt des Teiges zu bestimmen und danach die anzuwendende Menge zu berechnen. Zu diesem Zwecke wiegt man 20 bis 25 g des Chlorbleiteiges ab und trocknet. Das erhaltene Trockengewicht, bezogen auf die ganze Masse des Teiges, gibt den Trockengehalt des letzteren an. Man kann diesen jedoch auch direkt aus der bei der Darstellung des basischen Chlorbleies aufgewendeten Menge Bleiglätte berechnen, da 100 Teile Bleiglätte 108 Teile trockenes basisches Chlorblei ergeben. Um mit dieser Menge beispielsweise die Chromgelbsorte 5 unserer Tabelle (s. S. 355) herzustellen, müssen wir zur Fällung 22,5 Teile Kaliumbichromat und 9,75 Teile Schwefelsäure 66° Bé verwenden.

2. Die Darstellung der dunkelzitrongelben Bleichromate.

Wenn wir nach unserer Tabelle (S. 355) 100 Teile Bleizucker mit 37½ Teilen Kaliumbichromat unter Beobachtung aller für einwandfreie Chromgelbe geltenden Vorschriften fällen, so erhalten wir ein Chromgelb, dessen Färbung die Grenze zwischen den hell- und dunkelzitrongefärbten Bleichromaten bilden kann. Demnach müssen wir zu der letzteren Gruppe alle jene Produkte rechnen, welche bezüglich ihrer Färbung zwischen derjenigen des obigen Chromgelbes und derjenigen des eigentlichen ausgesprochenen Chromoranges liegen. Wie wir schon früher bemerkten, können die Glieder dieser Gruppe als Gemenge von normalen und basischen Bleichromaten aufgefaßt werden und ist es somit bei ihrer Herstellung Hauptaufgabe, Chromgelbe zu erzielen, die teilweise aus normalem, teilweise aus basischem Bleichromat bestehen. Das nach obigen Angaben aus 100 Teilen Bleizucker und 37½ Teilen Kaliumbichromat erhaltene Chromgelb ist als der einzige hellste Repräsentant des normalen Bleichromates, $PbCrO_4$, anzusehen, während wir den dunkelsten durch direkte Fällung von neutralem Bleiacetat (Bleizucker) und Kaliummonochromat erhalten. Lassen wir an Stelle des Bleizuckers das basisch

essigsaure Blei treten, so muß mit Kaliummonochromat schon das rein basische Bleichromat, also Chromorange entstehen (s. d.), allerdings erst in der Siedehitze. Fällen wir dagegen dasselbe basische Bleiacetat mit Kaliumbichromat, so entsteht ein Chromgelb, das seiner Färbung nach ebenfalls zu den dunkelzitrongelben Bleichromaten gerechnet werden muß. Damit ist der Weg, der zur Fabrikation der letzteren einzuschlagen ist, genau vorgezeichnet, denn man braucht Bleizucker oder basisch essigsaures Bleioxyd nur mit einem entsprechenden Gemisch von Kaliumbichromat und Kaliummonochromat in der Kälte zu behandeln, um jedes beliebige Glied dieser Gruppe erzeugen zu können.

Das erwähnte Gemisch der beiden Chromate stellt man sich am einfachsten dadurch her, daß man in einer Kaliumbichromatlösung einen beliebigen Teil des Bichromates durch Neutralisieren mit einem Alkali in Monochromat überführt. Hierzu können sowohl kohlensaures Kali (Pottasche) als auch kohlensaures Natrium (Soda) kristallisiert oder in Pulver (Ammoniaksoda) und Ätznatron dienen. Des Preises und der Bequemlichkeit halber wird jedoch ausschließlich zu diesem Zwecke die Ammoniaksoda verwandt, mit der allerdings statt Kaliummonochromat das entsprechende Natriumsalz entsteht, was jedoch für die Güte des erhaltenen Bleichromates ganz ohne Belang ist.

Der chemische Vorgang, der bei der Neutralisation des Kaliumbichromates mit kalzinierter Soda (Ammoniaksoda) stattfindet, wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:

$K_2Cr_2O_7$	+ Na_2CO_3	= $K_2CrO_4 + Na_2CrO_4$	+ CO_2
Kalium-bichromat	Kalzinierte Soda	Gemisch von Kalium und Natriummonochromat	Kohlensäure

Aus dieser Gleichung ergibt sich, daß man zur vollständigen Überführung eines Moleküls $K_2Cr_2O_7$ in Kr_2CrO_4 auch nur eines Moleküls Na_2CO_3 bedarf, also in Zahlen ausgedrückt auf

295 Gewichtseinheiten $K_2Cr_2O_7$ (Molekulargewicht des $K_2Cr_2O_7$)
106 ,, Na_2CO_3 (,, ,, Na_2CO_3)
(Abgerundet: auf 30 Kaliumbichromat kommen 11 kalz. Soda.)

In manchen Fabriken zieht man zu demselben Zwecke kristallisierte Soda vor, wobei natürlich der Vorgang der gleiche bleibt, nur ändern sich, da kristallisierte Soda das Molekulargewicht 286 besitzt, dementsprechend die Verhältniseinheiten, so daß abgerundet auf 30 Kaliumbichromat 29 kristallisierte Soda genommen werden müssen.

Mit Hilfe der gefundenen Zahlen ist die genaue Grenze gegeben, welche bei der Herstellung der dunkelzitrongelben Bleichromate einzuhalten ist.

Nr. der Sorte	$Pb(C_2H_3O_2)_2$ oder bas. Bleiacetat	aus		$K_2Cr_2O_7$	Kalz. Soda	oder kristall. Soda
		$Pb(C_2H_3O_2)_2$	u. PbO			
1	100	50	29,5	37,5	—	—
2	100	50	29,5	37,5	1	2,7
3	100	50	29,5	37,5	2	5,4
4	100	50	29,5	37,5	3	8,1
5	100	50	29,5	37,5	4	10,8
6	100	50	29,5	37,5	5	13,5
7	100	50	29,5	37,5	5,5	14,85
8	100	50	29,5	37,5	6	16,2
9	100	50	29,5	37,5	6,5	17,55
10	100	50	29,5	37,5	7	18,9
11	100	50	29,5	37,5	7,5	20,25
12	100	50	29,5	37,5	8	21,6
13	100	50	29,5	37,5	8,5	22,9
14	100	50	29,5	37,5	9	24,3
15	100	50	29,5	37,5	9,5	25,6
16	100	50	29,5	37,5	10	27,0
17	100	50	29,5	37,5	10,5	28,35
18	100	50	29,5	37,5	11	29,7
19	100	50	29,5	37,5	11,5	31,0
20	100	50	29,5	37,5	12	32,4
21	100	50	29,5	37,5	12,5	33,75
22	100	50	29,5	37,5	13	35,10
23	100	50	29,5	37,5	13,5	36,5

Hierbei zeigt Nr. 1 die hellste und Nr. 23 die dunkelste Färbung dieser Gruppe. Die Bildung des Chromatgemisches geht unter Entwicklung von Kohlensäure vor sich, wobei die Flüssigkeit stark aufbraust. Die Heftigkeit der Kohlensäureentwicklung steigt natürlich mit der Zunahme der Sodamenge, und es ist nach vollendeter Mischung durch Einleiten von Wasserdampf in die Flüssigkeit alle gebildete Kohlensäure zu verjagen. Die Behandlung der nach der vorstehenden Tabelle herzustellenden Chromgelbsorten ist in allen Teilen bei ihrer fabrikmäßigen Darstellung genau dieselbe, wie sie schon bei den schwefelgelben Bleichromaten beschrieben wurde.

Die fabrikmäßige Darstellung der dunkelzitronfarbigen Chromgelbe aus Bleiweiß, Chlorblei, basischem Chlorblei usw. bietet keine ersichtlichen technischen Vorteile, denn einerseits sind die damit erzielten dunkelzitrongelben Bleichromate weder lebhafter in der Färbung, noch auch sonst in ihren übrigen Eigenschaften wertvoller, als die vorhin besprochenen, anderseits wird aber der Preisunterschied in den oben angegebenen Rohmaterialien gegenüber dem Bleizucker oder dem basischen Bleiacetat durch die Umständlichkeit, mit der die betreffenden Vorschriften durchgeführt werden müssen und den damit meistens verbundenen Zeitverlust, wieder ausgeglichen.

3. Chromorange.

Zur Darstellung des Chromorange könnten im allgemeinen dieselben Rohmaterialien, wie wir sie seither zur Gewinnung der Chromgelbe kennen gelernt haben, dienen. Die Zusammensetzung des Chromorange, welchem in seinem reinsten Zustande (Chromrot) die Formel $Pb_2(OH)_2CrO_4$ zukommt, legt jedoch nahe, zu diesem Zwecke richtiger das basische essigsaure Bleioxyd zu verwenden.

Das neutrale essigsaure Bleioxyd (Bleizucker) besitzt, wie wir schon früher ausgeführt haben, die Fähigkeit, noch Bleioxyd (PbO) aufzunehmen und je nach der aufgenommenen Menge basische Bleiacetate von verschiedenem Bleioxydgehalte zu bilden. Von diesen haben wir bereits das zweifach basische Salz (auf 100 Bleizucker 59 Bleiglätte) von der Zusammensetzung $Pb(C_2H_3O_2)_2PbO$ (Bleiessig) kennen gelernt. Es gibt aber noch eine höhere Stufe, nämlich das 3fach basische essigsaure Bleioxyd, welchem die Formel $Pb(C_2H_3O_2)_2$ 2PbO zukommt, das also doppelt so viel Bleioxyd aufgenommen hat, als das dazu verwendete neutrale Bleiacetat ursprünglich enthielt. Wir können demnach ebensogut von einem 1½fach oder 2½fach basisch essigsauren Bleioxyd sprechen, denen die Formel $Pb(C_2H_3O_2)_2$ ½ PbO bzw. $Pb(C_2H_3O_2)_2$. 1½ PbO zukäme, und von welchen das erstere aus 100 Bleizucker und $^{59}/_{2}$ = 29,5 Bleiglätte, das 2½fache aus 100 Bleizucker und 59 + 29,5 = 88,5 Bleiglätte gewonnen werden könnte. Setzen wir nun die Menge des im basischen Bleiacetat vorhandenen Bleioxydes = n, so entstehen die verschieden gefärbten Chromorange nach der allgemeinen Gleichung:

$(Pb(C_2H_3O_2)_2 + nPbO)$ +	K_2CrO_4 =	$PbCrO_4.nPbO$ +	$2KC_2H_3O_2$
Basisches Bleiacetat von beliebigem Gehalte an PbO	Kaliummonochromat	Chromorange	Kaliumacetat

wobei, wie wir vorhin gesehen haben, der Wert von n jede Größe von 2 abwärts sein kann. Wenn n = 1 ist, so muß das entstehende Orange die Formel $Pb_2(OH)_2CrO_4$ besitzen, ist somit das höchstbasische Bleichromat, das wir als Farbe kennen (s. Chromrot). Setzen wir aber in vorhergehender Gleichung n = 2, was ja ebenfalls zulässig ist, so erzielen wir naturgemäß einen Überschuß an Bleioxyd, welcher, da er das lebhafte Aussehen des entstehenden Chromoranges ungünstig beeinflussen würde, umgangen werden muß.

$Pb(C_2H_3O_2)_2.2PbO$ +	K_2CrO_4 +	H_2O
3fach bas. Bleiacetat	Kaliummonochromat	Wasser

= $PbCrO_4.Pb(OH)_2$ +	$2KC_2H_3O_2$ +	PbO
Bas. Bleichromat	Kaliumacetat	Bleioxyd (Überschuß)

Zur Vermeidung dieses Überschusses an Bleioxyd müßte die obige Gleichung die folgende Form annehmen:

$$Pb(C_2H_3O_2)_2 . 2\ PbO + 1\tfrac{1}{2}\ K_2CrO_4 + 2\ H_2O$$

3fach bas. Bleiacetat (1½) Kaliummonochromat Wasser

$$= 1\tfrac{1}{2}\ PbCrO_4 . 1\tfrac{1}{2}\ Pb(OH)_2 + 2\ KC_2H_3O_2 + KOH$$

1½ bas. Bleichromat Kaliumacetat Ätzkali

Oder noch einfacher:

$$Pb(C_2H_3O_2)_2 . 2\ Pb(OH) + 1\tfrac{1}{2}\ K_2CrO_4$$

Bleiessig (1½) Kaliummonochromat

$$= 1\tfrac{1}{2}\ (Pb_2(OH)_2CrO_4) + 2\ KC_2H_3O_2 + KOH$$

Chromorange Kaliumacetat Ätzkali

Die Herstellung von Chromorange nach obiger Formel ist tatsächlich durchführbar. Nimmt man die Fällung in der Kälte vor, so wird man die auffallende Erscheinung beobachten können, daß bei der Zugabe der Kaliummonochromatlösung ein schleimiger Niederschlag entsteht, der die charakteristische hellgelbe Färbung des normalen Bleichromates ($PbCrO_4$) besitzt und jedenfalls auch als solches aufgefaßt werden darf, obgleich die Färbung wenig lebhaft und anscheinend durch freies Bleioxydhydrat getrübt ist. Erst nach längerem Stehen nimmt das Gemisch allmählich die rötliche Farbe des Chromoranges an, wobei der Niederschlag seine schleimige Beschaffenheit verliert, sich bedeutend zusammenzieht und schließlich in die kristallinische Form übergeht. Dieser Übergang findet jedoch unverhältnismäßig rascher statt, wenn der Niederschlag zum Kochen gebracht wird, und die Färbung des Chromoranges bildet sich sofort, sobald die Zusammensetzung der Rohmaterialien gleich von Anfang an bei der Siedehitze geschieht.

Das ganze, eben beschriebene Verhalten des unter obigen Bedingungen gefällten Bleichromates drängt zu der Annahme, daß bei der Bildung des Chromoranges zuerst normales Bleichromat, $PbCrO_4$, neben freiem Bleioxydhydrat entsteht, welch letzteres in der Siedehitze genau in derselben Weise wie die Ätzalkalien wirkt, indem es dem entstandenen Chromgelb die Hälfte der Chromsäure entzieht und dadurch erst die Entstehung des roten Chromoranges veranlaßt (s. unten).

Nach demselben Verfahren ist aber auch die Möglichkeit gegeben, alle Glieder der Chromorangereihe, welche wir als zwischen dem dunkelstzitronfarbigen Chromgelbe und dem rein basischen Bleichromat bestehend denken, direkt herzustellen, zu welchem Zwecke wir den Wert von n nur kleiner als 1 zu wählen brauchen. Da wir in diesem Falle ein weniger Bleioxyd und also mehr Essigsäure haltendes basisches Bleiacetat in Anwendung bringen, so muß dadurch allerdings bei der Fällung mit Kaliummonochromat ein Verlust an Essigsäure stattfinden, weshalb die so erhaltenen helleren Chromorange infolge der geringeren Ausbeute höher im Herstellungspreise zu stehen kommen, als die dunkleren Sorten.

Die ätzenden und kohlensauren Alkalien haben, wie wir vorhin schon aussprachen, die Eigenschaft, dem normalen Bleichromat die Hälfte seiner Chromsäure zu entziehen und dieses dadurch in die

basische Verbindung, das Chromorange, überzuführen. Der chemische Vorgang findet hierbei nach der folgenden Gleichung statt:

$2\,PbCrO_4$	+	$2\,NaOH$	=	$PbCrO_4 . Pb(OH)_2$	+	Na_2CrO_4
Normales Bleichromat		Ätznatron		Bas. Bleichromat		Natrium-monochromat

und zwar nehmen die entstehenden Chromorange eine um so rötlichere Färbung an, je lebhafter die Einwirkung des Ätzkalis erfolgt und um so vollkommener also die Überführung in die basische Verbindung vor sich geht.

Die Wiedergewinnung und Verwertung des hierbei als Nebenprodukt entstehenden Natriummonochromates ist eine schwierige Sache, denn einerseits hält das Chromorange das gelöste Monochromat mit großer Hartnäckigkeit zurück, so daß eine vollkommene Trennung, selbst nach öfters wiederholtem Auswaschen, nicht möglich ist; anderseits besitzen die Monochromatflüssigkeiten zumeist eine derartig verschiedene Zusammensetzung und unterschiedlichen Gehalt, daß durch Fällung mit basischem Bleiacetat zwecks Verwertung der Lösung zu Chromorange, stets anders gefärbte Produkte erhalten werden. Aus diesen Gründen läßt sich das oben erklärte Verhalten der Ätzalkalien gegen normales Bleichromat nur dann zur Erzeugung von Chromorange technisch verwerten, wenn bei deren Anwendung ein Verlust an Chromsäure in Form des freiwerdenden Natriumchromates umgangen werden kann.

Dieses ist sowohl in direkter als auch in indirekter Weise möglich. Direkt dadurch, daß man die entsprechende Ätzalkalimenge dem Kaliummonochromat schon vor der Fällung zusetzt, indirekt aber durch die geeignete Behandlung der schon früher besprochenen Bleisulfochromate mit Ätznatron.

Im ersteren Falle stützt sich das Verfahren nur auf die Verwendung des Bleizuckers und muß daher wegen des dabei entstehenden Verlustes an Essigsäure ein wenig vorteilhaftes genannt werden, welcher Umstand auch erklärt, weshalb dieses Verfahren heute nur noch vereinzelt zur Herstellung von Chromorange dient. Es gründet sich der Hauptsache nach auf der Bildung von Bleioxydhydrat, das durch einen im Kaliummonochromat vorhandenen Überschuß von Ätznatron aus der Bleizuckerlösung, neben normalem Bleichromat, ausgefällt wird und dann in der Hitze ebenso wirkt wie freie ätzende Alkalien. Das Verfahren deckt sich also, wie ohne weiteres ersichtlich ist, mit demjenigen, das die Verwendung des dreifach basischen Bleiacetats als Ausgangsmaterial nimmt, und welches auf Seite 363 schon eingehender besprochen wurde. Bei richtiger Beurteilung des daselbst beobachteten Verhaltens der entstehenden Bleichromate müssen wir zu dem Schlusse kommen, daß dadurch ein Mittel gegeben ist, um indirekt aus normalen Bleichromaten, durch geeignete Behandlung der letzteren mit kaustischen Alkalien, und zwar unter gänzlicher Vermeidung eines Verlustes an Monochromat, vollwertige

Chromorange herzustellen. Als solches Mittel dient die Möglichkeit, die durch das Alkali entzogene Chromsäuremenge an vorhandenes Bleioxyd zu binden. Die früher gemachte Beobachtung, daß bei der Entstehung der Chromorange aus dreifach basischem Bleiacetat und Kaliummonochromat eine Zersetzung des zuerst entstandenen normalen Bleichromats durch gleichzeitig gebildetes Bleioxydhydrat stattfindet, berechtigt zu der Annahme, daß die eine Hälfte der Chromsäure im Molekül Bleichromat bedeutend fester durch das Bleioxyd gebunden werde, als die andere. Diese Ansicht wird auch durch das übrige Verhalten des Bleichromates als richtig bestätigt. Ziehen wir nun noch die bekannte Tatsache in Betracht, daß Bleisulfat aus alkalischen Chromatlösungen eine beträchtliche Menge Chromsäure zu binden vermag, so sind damit alle Momente gegeben, deren wir bedürfen, um die Überführung der Bleisulfochromate in Chromorange durch geeignete Behandlung mit kaustischen Alkalien ohne Chromsäureverlust bewerkstelligen zu können. Die hierbei stattfindende Umsetzung müssen wir uns dann jedenfalls so denken, daß das Bleisulfochromat durch das kaustische Alkali zuerst in basisches Bleichromat, schwefelsaures Blei und Alkalimonochromat zerlegt wird. Bleisulfat und Monochromat bilden neuerdings Bleisulfochromat neben freiem Alkalisulfat, das außer Aktion tritt. Das neu entstandene Bleisulfochromat wird schließlich durch das überschüssige Alkali sofort wieder in basisches Bleichromat und schwefelsaures Alkali zerlegt. Folgende Gleichungen veranschaulichen den eben beschriebenen Vorgang:

1. $2\,PbCrO_4.PbSO_4$ + $2\,NaOH$ = $Pb_2(OH)_2CrO_4$
   Bleisulfochromat — Ätznatron — Bas. Bleichromat
   + $2\,PbSO_4$ + Na_2CrO_4
   Bleisulfat — Natriummonochromat
2. $2\,PbSO_3$ + Na_2CrO_4 = $PbCrO_4.PbSO_4$ + Na_2SO_4
   Bleisulfochromat — Natriumsulfat
3. $PbCrO_4.PbSO_4$ + $2\,NaOH$ = $Pb(OH)_2CrO_4$ + Na_2SO_4
   Bleisulfochromat — Ätznatron — Bas. Bleichromat — Natriumsulfat

Aus den obigen Gleichungen geht hervor, daß sich die Menge des zu verwendenden Ätznatrons nach dem größeren oder geringeren Gehalt der betreffenden Bleisulfochromate an Bleisulfat richten muß. Chromgelbe, die weniger als 1 Mol. Bleisulfat auf 1 Mol. Bleichromat enthalten, bedürfen, um einen Verlust von Chromsäure durch freiwerdendes Alkalimonochromat zu vermeiden, zu ihrer Überführung in Orange entsprechend weniger Ätznatron, und das erzielte Chromorange wird dann naturgemäß gelblicher ausfallen, und zwar um so gelblicher, je geringer der Gehalt des als Ausgangsmaterial benützten Bleisulfochromates an Bleisulfat gewesen ist. Der Vorteil dieses Verhaltens ist auf den ersten Blick einleuchtend, denn wir sind dadurch in den Stand gesetzt, jedes Glied der Chrom-

orangereihe für sich nach vorheriger genauester Berechnung darstellen zu können, angefangen vom hellsten gelblichen bis zum dunkelsten rötlichen. Zwar mag das vorstehende Verfahren etwas teurer zu stehen kommen als dasjenige, welches sich auf die direkte Ausfällung des basischen Bleiacetats mit Kaliummonochromat gründet, dagegen sind jedoch die Ergebnisse bei weitem günstigere. Die so erhaltenen Chromorange sind nicht nur bedeutend feuriger in der Färbung, sondern sie besitzen auch einen sehr glatten und dichten Bruch, bei verhältnismäßig hoher Deckkraft, Eigenschaften, die nicht immer bei den Chromorangen des Handels zu finden sind.

Die technische Ausführung des Verfahrens bietet keinerlei Schwierigkeiten und bedarf auch keiner besonderen Einrichtung. Man stellt sich dabei vorerst das Bleisulfochromat nach einer der auf Seite 355 gegebenen Vorschriften her, wäscht es gut aus, wobei ein Versetzen der Waschwasser mit Bleizucker nicht nötig ist, und erhitzt dann das fertige Chromgelb auf 80—90° C. Da dessen Gehalt an Bleisulfat bekannt ist, so berechnet man danach die zur Überführung in Orange nötige Ätzkalimenge, die man bei der angegebenen Temperatur ohne weiteres zufügt. Der Übergang in basisches Bleichromat macht sich durch die Annahme einer rötlicheren Färbung des Chromgelbes sofort bemerklich, die nach fortgesetztem Erhitzen und gleichzeitig energischem Umrühren immer tiefer wird. Die Umsetzung kann als beendigt angesehen werden, wenn sich an zeitweilig gezogenen Tupfproben eine weitere Rötung der Farbe nicht mehr feststellen läßt. In diesem Falle stellt man die Dampfzuleitung ab und wäscht dann 2—3 mal mit heißem Wasser aus, filtriert, preßt und trocknet.

Unter Benützung der Tabelle für Bleisulfochromate (S. 355) läßt sich für die betreffenden Chromorange folgende Auswahlreihe zusammenstellen:

Nr.	Bleizucker	Kalium-bichromat	Schwefel-säure 66°	Festes Ätznatron
1 hell	100	32,5	3,25	2,7
2	100	31,5	3,90	3,12
3	100	30,5	4,55	3,64
4	100	29,5	5,20	4,16
5	100	28,5	5,85	4,7
6	100	27,5	6,50	5,2
7	100	26,5	7,15	5,72
8	100	25,5	7,8	6,24
9	100	24,5	8,45	6,8
10	100	23,5	9,10	7,3
11	100	22,5	9,75	7,8
12	100	21,5	10,40	8,32
13	100	20,5	11,05	8,84
14	100	19,5	11,70	9,4
15 dunkel	100	18,5	12,35	10,0

Die Gewinnung von Chromorange aus basischem Chlorblei, dessen Darstellung wir auf Seite 352 ausführlicher besprochen haben, ist nicht nur vorteilhaft, sondern die erzielten Chromgelbe zeichnen sich auch durch besondere Lebhaftigkeit der Färbung und durch ihre geringe spezifische Schwere aus. Bekanntlich entsteht bei der Herstellung des basischen Chlorbleies aus Bleiglätte und Kochsalz als Nebenprodukt Ätznatron, das beim Versetzen des Gemisches mit Kaliumbichromat die Rolle des Mittels zur Überführung in Orange bei der Bildung der Bleichromate übernimmt. In dem Maße nun, wie dieses freie Alkali durch irgendeine Mineralsäure neutralisiert wird, erzielt man beim Fällen des Gemisches mit Kaliumbichromat hellere Chromorange, weil dann neben dem basischen zugleich eine bestimmte Menge normales Bleichromat mit niedergeschlagen wird, welch letzteres dann das entstehende Chromorange entsprechend abtönt. Zum Neutralisieren des Ätznatrons verwendet man Salzsäure. Die bei der fabrikmäßigen Herstellung der Chromorange aus basischem Chlorblei zu beobachtenden Vorschriften weichen von denjenigen für alle basischen Bleichromate in keiner Weise ab, so daß hier von einer Wiederholung des darüber Gesagten Abstand genommen werden kann.

4. Von den Zusätzen der Bleichromate.

Die Bleichromate kommen sowohl in reinem Zustande (unter der Bezeichnung „rein"), als auch mit weißen Zusätzen versehen, im Handel vor. Da die Erzielung schwefelfarbiger und hellzitrongelber Bleichromate ohne einen bestimmten Gehalt an Bleisulfat nicht möglich ist, so wäre es unbillig, solche Chromgelbe, wenn sie weiter keinen Zusatz enthalten, nicht mit unter die reinen Sorten zählen zu wollen. Daher bringen die Farbenfabrikanten auch diese Chromgelbe unter der Bezeichnung „rein" in den Handel, und die Verbraucher betrachten sie auch als solche, insofern der Bleisulfatgehalt in diesen Gelben eine gewisse Grenze nicht überschreitet. Da die Bezeichnung „chemisch rein" auf nicht versetzte künstliche Körperfarben nach der wissenschaftlichen Auffassung nicht einwandfrei anwendbar ist, so hat der Verband deutscher Farbenfabriken beschlossen, den früher für unbeschwerte Farben allgemein üblichen Ausdruck „chemisch rein" durch „technisch rein" oder kurzweg „rein" zu ersetzen. Dieser Beschluß ist durchaus zu billigen, und wir haben die neue und zutreffendere Bezeichnung auch in diesem Buche durchgeführt.

Die Zusatzmittel, welche die Fabrikanten den verschiedenen Bleichromaten in der Absicht geben, deren Verkaufspreis zu ermäßigen, beschränken sich in den meisten Fällen auf Schwerspat, Leichtspat (Gips) und weiße Tone (Kaolin), seltener weiße kalzinierte Infusorienerde, wovon besonders die helleren Chromgelbe allerdings eine überraschend große Menge vertragen können, ohne daß ihre

Färbung dadurch wesentlich beeinflußt würde. Anders kann dies jedoch bei den dunkelzitrongelben, in noch höherem Maße aber bei den orangefarbigen Chromgelben der Fall sein. Hier äußert sich ein allzu großer Zusatz von weißen Verdünnungsmitteln sehr bald in recht nachteiliger Weise, denn solche Mischfarben werden in der Tönung leicht stumpf und fahl, eine Folge der ausgesprochen kristallinischen Beschaffenheit dieser Bleichromate, die, im Gegensatz zu den weniger kristallinischen schwefelfarbigen Chromgelben, ein so inniges Vermischen mit weißen Materialien nicht gestattet. Dieser Umstand ist besonders auffallend, wenn die betreffenden Chromgelbe in Stücke (viereckige oder runde) geformt sind.

Ein Zusatz von Schwerspat zu den Bleichromaten ist ebenso häufig zu treffen, wie ein solcher von Gips (Leichtspat), obgleich letzterer sich infolge seines geringeren spezifischen Gewichtes und seiner ausgeprägteren kristallinischen Beschaffenheit ungleich besser zu diesem Zwecke eignet. Allerdings vertragen, aus eben denselben Gründen, die hellen Bleichromate, bei gleicher Tonstärke der entstehenden Mischgelbe, dem Gips gegenüber reichlich die doppelte Menge Schwerspat, jedoch werden die erzielten Farben dadurch ungemein schwer und keineswegs billiger, da Schwerspat im Preise doppelt so hoch steht wie Leichtspat. Ein Zusatz von Kaolin ist besonders bei den sehr hellen schwefelfarbigen Chromgelben, deren Ton dadurch zarter und grünlicher wird, zu empfehlen. Doch darf man auch hier in der zuzusetzenden Menge Kaolin nicht zu weit gehen, denn die damit gemischten Chromgelbe nehmen sehr leicht eine fettige Beschaffenheit an.

Weiße Infusorienerde wird den reinen Bleichromaten nur dann zugemischt werden können, wenn sie in entsprechend feiner Form vorhanden ist, und ihr Zusatz hat auch dann wohl nur den Zweck, die damit gemischten Gelbe besonders leicht erscheinen zu lassen.

Das Versetzen der Bleichromate mit den genannten weißen Körpern kann sowohl in trockenem als in nassem Zustande geschehen.

Will man die Mischung trocken vornehmen, so läßt sich dies am zweckmäßigsten auf einem Kollergange bewerkstelligen, wo zweifellos die rascheste und gründlichste Durcharbeitung der Materialien stattfindet.

In den meisten Fällen erfolgt jedoch der Zusatz, was wohl auch praktischer ist, gleich vor oder nach der Fällung der betreffenden Bleichromate. Bei Schwerspat, Kaolin und Infusorienerde ist dies ganz gleichgültig, Gips muß jedoch stets nach der Fällung des Chromgelbes zugegeben werden, weil dieser sich andernfalls mit dem vorhandenen Bleizucker in Bleisulfat und essigsauren Kalk umsetzen kann.

Sämtliche Materialien sind vorher mit Wasser zu einer dünnflüssigen Masse anzurühren, und in diesem Zustande durch ein feines Seiden-, Haar- oder Metallsieb dem im Bottich befindlichen flüssigen

Chromgelb zuzusetzen, wobei man zwecks Erzielung möglichst inniger Mischung anhaltend umrührt.

Selbstverständlich werden die so erhaltenen Mischgelbe von den Fabrikanten, je nach der Menge der gegebenen Beimischung, entsprechend billiger verkauft und kommen unter den Bezeichnungen: Neugelb, Parisergelb, Baltimore-, Amerikanischgelb usw. in den Handel.

Kreide kann als verdünnender Zusatz nur zu dunklen Chromgelbsorten verwendet werden, da sie alkalisch reagiert, infolge eines Gehaltes an Ätzkalk. Sie würde helle Sorten also dunkler färben.

Außer den genannten weißen Körpern gibt es noch eine große Reihe anderer Zusätze zu den Bleichromaten, je nachdem es die besondere Verwendungsweise der letzteren erfordert. So erhalten die für die Buntpapierfabrikation bestimmten Bleichromate in der Regel einen gewissen Zusatz von Tonerdehydrat, dessen Entstehung gleich bei der Fällung der Chromate bewerkstelligt werden kann, wenn man nicht vorzieht, schon fertiges Tonerdehydrat (in Teig) nach dem Auswaschen des Gelbes zuzusetzen. Häufig erhalten gewisse Chromgelbsorten auch einen Zusatz eines Gemisches von Tonerdehydrat und künstlichem Calciumsulfat, das durch Umsetzen von Tonerdesulfat mit Kreide erhalten wird. Dieses Gemisch kann sowohl besonders hergestellt, als auch nach dem Waschen der Chromate direkt auf diesen erzeugt werden. Man setzt zu diesem Zwecke dem fertigen Chromgelb erst die Kreide zu und zersetzt diese unter Umrühren mit der äquivalenten Menge Tonerdesulfat. Auch künstlich gefällter Gips, zumeist durch Zersetzung von Kreide mit Schwefelsäure erzeugt, dient vielfach als Zusatzmittel.

Die Unterscheidung des „reinen“ von dem „ordinären“ Chromgelb geschieht in der Weise, daß man eine Probe mit Natronlauge kocht. Handelt es sich um reines Chromgelb, so findet eine vollständige Lösung zu einer gelben Flüssigkeit statt.

Wenn beim Behandeln mit Natronlauge ungelöste Anteile verbleiben, so deuten diese auf Zusätze von Kaolin, Schwerspat usw. hin.

Beim Arbeiten mit Bleiglätte als Ausgangsmaterial ist diese auf einen etwaigen Gehalt an metallischem Blei und anderseits an Kupfer zu prüfen. Das metallische Blei kann bei der Verarbeitung der Farbe zu sehr fatalen Störungen führen; das Kupfer beeinträchtigt schon in geringen Mengen die Färbung heller Chromgelbe ganz erheblich. Ebenso kann ein von der Fabrikation her dem Chromgelb anhaftender Säuregehalt in vielen Fällen von höchst nachteiliger Wirkung sein. Das Anreiben mit Öl und Firnis ist in solchem Fall sehr schwierig, und ganz besonders fürchtet man die sauren Chromgelbe (aus Kremserweiß) in der Lithographie, weil mit solchen Produkten nicht nur kein glatter Druck zu erzielen ist, sondern auch die Zeichnung auf dem Steine angegriffen, zerfressen wird.[1]

[1] Vgl. auch: Laurenz Bock, Über Bleichromate. Farb.-Ztg. 1919/20.

Als Bleifarben sind die Chromgelbsorten gegen die Einwirkung von Schwefel in Form von Sulfidverbindungen empfindlich; sie dürfen also nicht nur einer Atmosphäre, welche solchen enthält, nicht ausgesetzt, sondern auch mit gewissen Farben nicht gemischt werden, wie: Ultramarin, Zinnober, Lithopon, Cadmiumgelb, welche bekanntlich alle Sulfidschwefel enthalten. Auch bemerkt man am Licht ein mehr oder minder starkes Nachdunkeln bei manchen Sorten. In vielen Fällen muß also von der Verwendung der sonst so außerordentlich vielseitig brauchbaren Chromgelbe abgesehen werden, und man bedient sich an seiner Stelle des Zinkgelbes. Zur Unterscheidung des Bleichromates vom Zinkgelb löst man einen Teil der fraglichen Farbe in Natronlauge event. unter Erwärmen. Entsteht auf Zusatz von Essigsäure zu der alkalischen Lösung ein gelber Niederschlag, so deutet dies auf Bleichromat (das in Essigsäure unlöslich ist), bleibt die alkalische Lösung unverändert, so hat man Zinkgelb vor sich.

Luckow, Redlich und Huick versuchten Chromgelb auf elektrolytischem Wege darzustellen, erzielten aber keine praktisch brauchbaren Ergebnisse.

Für Tempera- und Wassermalerei ist Chromgelb ganz unbrauchbar, gibt aber eine vorzüglich zu verarbeitende Ölfarbe.

Den Farbwert des Chromgelbes bestimmt man am besten auf Grund seiner Aufnahmefähigkeit von Berlinerblau, d. h. also nach der grünfärbenden Wirkung. Selbstverständlich muß man zu diesem Zwecke Standproben zum Vergleich haben, welche mit zuverlässig reinem Chromgelb hergestellt wurden und für alle Prüfungen stets die gleiche Sorte Berlinerblau verwenden.

Die Bestimmung des Chromsäure- bzw. Schwerspatgehaltes von Chromgelb geschieht am einfachsten durch Titrieren mittels übermangansaurem Kalium (Chamäleon) und Ferroammonsulfat. Man hat zunächst den Titer des Chamäleons auf Ferroammonsulfat zu bestimmen. Dies geschieht folgendermaßen: 1 g Ferroammonsulfat wird in einem etwa 2 Liter fassenden Kolben in ca. 1000 ccm Wasser gelöst und die Lösung mit einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure versetzt, um einer Oxydation des Ferroammoniumsulfates vorzubeugen. Dann fügt man aus einer Tropfbürette so lange Chamäleonlösung zu, bis sich die ganze Flüssigkeit im Kolben eben licht rosa färbt. Die sauren Oxydulsalze entfärben das Kaliumpermanganat augenblicklich, wobei ein Teil des Eisenoxyduls in Eisenoxyd übergeführt wird. Der rote Strahl der einlaufenden Chamäleonlösung verschwindet beim Umschwenken der Flüssigkeit anfangs sofort, bei fortgesetztem Zusatz werden die roten Stellen immer größer und verblassen immer langsamer, bis eine lichtrote Färbung die Flüssigkeit durchdringt. Dieser Moment zeigt die vollendete Oxydation an. Die Lösungen der Eisenoxydsalze sind auf Chamäleon wirkungslos. Man beobachtet den Stand der Cha-

mäleonlösung in der Bürette und notiert. Es sei angenommen, daß zur Oxydation von 1 g Ferroammonsulfat 6,5 ccm einer beliebig starken Chamäleonlösung gebraucht wurden.

Man wägt nun 5 g von dem zu untersuchenden Chromgelb ab, schlämmt es in einer Reibschale mit Wasser und konzentrierter Salzsäure möglichst fein ab und bringt es dann in einen gleichen Kolben wie der, in dem man vorher den Versuch mit Ferroammonsulfat gemacht hatte, füllt ihn zur Hälfte mit Wasser, fügt 2 g Eisenoxydulammonsulfat zu und schüttelt gut um, bis sich letzteres gelöst hat. Die Einwirkung des Eisenoxyduls auf die Chromsäure erklärt sich nach folgender Formelgleichung:

$$\underset{\text{Chromsäure}}{2\,CrO_3} + \underset{\text{Eisenoxydul}}{6\,FeO} = \underset{\text{Chromoxyd}}{Cr_2O_3} + \underset{\text{Eisenoxyd}}{3\,Fe_2O_3}$$

Hiernach entnimmt das Eisenoxydul Sauerstoff von der Chromsäure und reduziert diese zu Chromoxyd, während es selbst zu Eisenoxyd oxydiert wird. Man erkennt die Oxydation daran, daß die Flüssigkeit im Kolben eine grüne Färbung zeigt. Ist diese Erscheinung eingetreten, so setzt man aus der Bürette wieder tropfenweise Chamäleonlösung zu, um das von der Chromsäure nicht oxydierte Eisenoxydul vollends zu oxydieren. Angenommen, man hätte hierzu 4,6 ccm derselben Chamäleonlösung, wie vorher verwendet, gebraucht.

Aus diesen verbrauchten 4,6 ccm Chamäleonlösung läßt sich nun die von der Chromsäure nicht oxydierte Menge Eisenoxydul berechnen, und diese, von den 2 g vorher abgewogenem Ferroammonsulfat abgezogen, gibt die Menge Eisenoxydul an, welche nötig war, um alle vorhandene Chromsäure in Chromoxyd überzuführen. Unter Berücksichtigung des Vorversuches, wonach 1 g Ferroammonsulfat 6,5 ccm Chamäleonlösung zur vollständigen Oxydation erforderte, berechnet man das zu demselben Vorgange auf 4,6 ccm entfallende Ferroammonsulfat nach folgender Gleichung:

$$1 : 6{,}5 = X : 4{,}6, \text{ woraus } X = \frac{4{,}6}{6{,}5}$$
$$= 0{,}7077 \text{ g Eisenoxydulammonsulfat.}$$

Ferner: 2—0,7077 = 1,2933 g Ferroammonsulfat sind von der vorhandenen Chromsäure oxydiert worden. Aus der gefundenen Zahl läßt sich nun die im abgewogenen Chromgelb vorhandene Menge Kaliumbichromat berechnen, denn 1 Ferroammonsulfat multipliziert mit 0,12642 entspricht 1 Kaliumbichromat. Da aber 1,2923 Ferroammonsulfat gebraucht wurden, so ist die ihnen entsprechende Kaliumbichromatmenge 1,2923 × 0,12642 = 0,163372566 oder gekürzt: 0,1634, d. h. mit anderen Worten: Die mit Schwerspat gemischten 5 g Chromgelb bedürfen zu ihrer Herstellung 0,1634 g Kaliumbichromat. Es ist nun bekannt, daß 20 g Kaliumbichromat genau 44 g Bleichromat geben, woraus berechnet werden kann,

wieviel Kaliumbichromat nötig ist, um 5 g reines, nicht mit Schwerspat durchsetztes Chromgelb darzustellen:

$$20 : 44 = X : 5, \text{ woraus } X = \frac{100}{44} = 2{,}27 \text{ Kaliumbichromat.}$$

Es wurde jedoch gefunden, daß die abgewogenen 5 g Bleichromat nur 0,1634 Kaliumbichromat enthalten, und es berechnet sich hieraus die Menge des reinen Bleichromates, die wirklich vorhanden ist:

$5 : 2{,}27 = X : 0{,}1634$, woraus $X = \frac{0{,}8170}{2{,}27} = 0{,}36$, d. h. 5 g mit Schwerspat versetztes Chromgelb enthalten 0,36 g reines Bleichromat oder $5 : 3{,}6 = 100 : X = 7{,}2\%$.

Es ist klar, daß man die ganze weitläufige Berechnung, die nur zur Erklärung hier aufgeführt wurde, dadurch wesentlich vereinfachen kann, daß, wie im gegebenen Beispiele, bei der Analyse stets 5 g des zu untersuchenden Bleichromates abgewogen werden, denn die gefundenen 0,1634 g Kaliumbichromat sind dann nur mit 44 zu multiplizieren, um die Prozentzahl des reinen Bleichromates zu erhalten: $0{,}1634 \times 44 = 7{,}18 = 7{,}2\%$.

Die nach dem vorstehenden Beispiel gefundenen Daten genügen für die technische Wertbestimmung der Chromgelbe in den meisten Fällen.

Außer diesem titrimetrischen ist natürlich auch der übliche Weg der Gewichtsanalyse gangbar.

Um den Gehalt an Bleichromat zu bestimmen, wird die mit Salzsäure und Alkohol reduzierte Lösung kalt mit starkem Alkohol versetzt. Das ausgeschiedene Chlorblei wird auf einem getrockneten Filter gesammelt, mit Alkohol ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Das Filtrat wird mit wenig überschüssigem Ammoniak versetzt, wodurch Chromoxyd ausfällt, oder man arbeitet maßanalytisch nach der Bunsenschen Chlormethode. Weitere Methoden finden sich bei Wittstein (Dingl. Pol. Journ. 210, S. 280), Fischer (Jahresbericht 1898, S. 417), Lunge (Untersuchungen Bd. III, S. 774), Amsel (Ztschr. f. ang. Chem. 1896, S. 613), Milbauer und Setlik (Journ. f. prakt. Chemie 99, S. 85).

c) Neapelgelb.

(Jaune de Naples. Naples yellow. Giallorino.)

Neapelgelb ist im wesentlichen eine Verbindung der Antimonsäure mit Bleioxyd, deren Färbung durch einen größeren oder geringeren Überschuß an freiem Bleioxyd abgetönt wird. Wenn man von seiner Empfindlichkeit gegen Sulfidschwefel absieht, kann das Neapelgelb im allgemeinen als eine sehr beständige Farbe gelten, was unter anderem auch seine verbreitete Anwendung in der Kunstmalerei bedingt. Im Handel kommt es, je nach der Helligkeit des Tones, in etwa sechs Farbenabstufungen vor, die sich zwischen einem

eigentümlich hellen Grünlichgelb und einem matten, mehr ins Rosa neigenden Orange bewegen. Diese Unterschiede in der Färbung beruhen auf der verschiedenen Darstellungsweise, namentlich aber auf der Verschiedenheit der Hitzegrade, bei welchen die Bildung des Neapelgelbes vor sich geht.

Das reine antimonsaure Blei, also nicht durch überschüssiges Bleioxyd abgetönte Neapelgelb, wird erhalten, wenn man Bleinitrat mit antimonsaurem Kalium oder Natrium längere Zeit in der Siedehitze behandelt und den erhaltenen weißen Niederschlag nach sorgfältigem Auswaschen glüht. In diesem Zustande zeigt das erhaltene Neapelgelb seine tiefste Färbung, kommt dann aber so teuer zu stehen, daß dieser Weg zu seiner Herstellung wohl selten benützt werden dürfte.

Eine andere Darstellungsweise, die ebenfalls ein sehr lebhaftes Produkt liefert und deshalb in neuer Zeit allgemein Anwendung findet, nimmt das weinsaure Antimonoxydkali, den bekannten Brechweinstein, als Ausgangsmaterial. Das Verfahren, das allerdings auch kein billiges genannt werden darf, gründet sich auf die Zersetzung der Weinsäure im Brechweinstein durch die Salpetersäure des Bleinitrates, wobei sich aus dem Antimonoxyd Antimonsäure bildet, die sich mit dem Bleioxyd zu antimonsaurem Bleioxyd verbindet. Die Verwendung des Brechweinsteins zur Darstellung von Neapelgelb ist erst ein Fortschritt der neueren Fabrikpraxis, und deshalb sehr naheliegend, weil dabei die Antimonsäure in ihrem reinsten Zustande in Verbindung mit dem Bleioxyd treten kann, während bei den älteren Methoden, die sowohl metallisches Blei als Antimon in Verwendung nehmen, Produkte erzielt werden, deren lebhaftes Aussehen durch das in diesen beiden Metallen enthaltene Eisen, Arsen usw. nachteilig beeinflußt wird. Nach dem genannten Verfahren, das zuerst von Brunner veröffentlicht wurde, vermahlt man 20 Teile Bleinitrat und 10 Teile Brechweinstein zu einem möglichst feinen Pulver, mischt dieses nachträglich noch recht innig mit 40 Teilen feingestoßenem Kochsalz und unterwirft schließlich das erhaltene Gemenge in einem hessischen Tiegel längere Zeit einer Glühbehandlung. Wenn die Masse „in Fluß" gekommen ist, was unter Umständen längere Zeit in Anspruch nehmen kann, muß man darauf achten, daß einerseits die Temperatur nicht höher steigt, anderseits aber auch der flüssige Zustand des Glühproduktes durch die ganze vorgeschriebene Zeit gleichmäßig erhalten bleibt. Nach Verlauf von 2 Stunden nimmt man vom Feuer ab, läßt erkalten und laugt die harte Masse mit heißem Wasser aus. Danach wird die Farbe mit Wasser fein zerrieben und noch einige Male ausgewaschen. Das Glühprodukt fällt um so heller, aber auch um so härter aus, je höher die Temperatur steigt, und wird um so leichter und rötlicher, je niedriger sie gehalten wurde. Aus diesem Grunde ist es ziemlich schwer, eine bestimmte Färbung stets sicher zu treffen, das Ver-

fahren hat aber den Vorteil, trotzdem die besten Neapelgelbe zu liefern.

In neuerer Zeit gewinnt man Neapelgelb noch einfacher durch Rösten von Antimonoxyd und reiner Silberglätte (Bleiglätte), wobei im allgemeinen der Einfluß der verschiedenen Hitzegrade, bei welchen der Röstprozeß stattfindet, dieselbe Rolle spielt, wie vorhin angegeben. Das Verfahren wird gegenwärtig als das billigste angesehen, nach welchem man zugleich bei aufmerksamer Arbeit ganz bestimmte Tonabstufungen stets wieder erzielen kann.

Von den älteren Methoden zur Herstellung von Neapelgelb sind besonders die folgenden erwähnenswert.

1. 3 Teile antimonsaures Kali, 12 Teile feinst pulverisiertes Bleiweiß und 1 Teil Chlorammonium (Salmiak) werden innig miteinander gemischt und unter Beachtung der oben gegebenen Vorschriften ca. 1 Stunde lang in einem hessischen Tiegel geglüht.

2. 49 Teile Blei, 11 Teile Antimon und 3 Teile saures weinsaures Kali oder

3. 32 Teile Blei, 17 Teile Antimon und 3 Teile saures weinsaures Kali oder

4. 11 Teile Blei, 4 Teile Antimon und 2 Teile saures weinsaures Kali werden zusammen in der Weise geröstet, daß nach dem Zusammenschmelzen der beiden Metalle eine Oxydation derselben durch den Sauerstoff der Luft stattfinden und das gebildete Antimonoxyd durch die Weinsäure vollständig in Antimonsäure übergeführt werden kann. Der Röstprozeß wird im kleinen am besten in tönernen Muffeln vorgenommen.

5. Die pulverisierte Legierung von 2 Teilen Blei und 2 Teilen Antimon wird mit 3 Teilen Salpeter und 6 Teilen Kochsalz innig gemischt und in der vorher beschriebenen Weise in einem hessischen Tiegel geglüht, wobei der Salpeter den Sauerstoff für die Oxydation der Metalle abgibt, während das Kochsalz als Schmelzmittel dient und zugleich ein Zusammenbacken der Masse verhindern soll. Das erkaltete Glühprodukt wird dann pulverisiert und einige Male mit heißem Wasser ausgewaschen.

In manchen Fällen wird dem Gemisch auch Zinkoxyd hinzugefügt auf Grund einer älteren Vorschrift.

Alle nach den angegebenen älteren Verfahren erhaltenen Neapelgelbe zeigen im allgemeinen dieselben charakteristischen Eigenschaften, sind jedoch infolge der stets wechselnden Zusammensetzung in bezug auf ihre Färbung meistens sehr verschieden, je nachdem das eine oder andere Verfahren einen größeren oder geringeren Überschuß eines Bestandteiles der erzielten Verbindung bedingt, wobei, wie wir schon eingangs dieses hervorgehoben haben, besonders ein wechselnder Bleioxydüberschuß ausschlaggebend für die Färbung der letzteren ist. Die Tönung der so gewonnenen Neapelgelbe wird, falls sie durch einen allzu großen Überschuß an Bleioxyd getrübt er-

scheint, daher stets lebhafter und tiefer, wenn man durch Behandeln der betreffenden Farbe mit sehr verdünnter Salzsäure einen Teil des überschüssigen Bleioxydes entfernt.

Neapelgelb steht hinter der Farbwirkung des Chromgelbes ganz erheblich zurück, ist aber beständiger als dieses, wenn es auch im Laufe der Zeit etwas nachdunkelt, besonders dann, wenn es mit Eisen, Zinn oder Zink verunreinigt ist. Auch darf es nicht auf eisernen Mühlen oder Walzen gemahlen werden.

In Leim oder Öl angerieben, erscheint es dunkler als trocken, zeigt also in dieser Beziehung eine gewisse Ähnlichkeit mit den lasierenden Farben; aufgetrocknet ergibt es — eventuell in Mischung — schöne Chamois-Farbentöne und besitzt gute Trockenfähigkeit. In der Ölmalerei, der Glas- und Porzellanmalerei wird es besonders häufig angewendet.

Verfälschungen finden zuweilen mit Ocker statt, auch mit basischem Chlorblei. Salz- und Salpetersäure wirken nur schwierig ein und geben eine farblose Lösung.

Das antimonhaltige Gelb ist eines der ältestbekannten; es fand sich auf babylonischen Ziegeln, welche ca. 2500 Jahre alt sind, und auch auf persischen Töpfereien aus dem 13. Jahrhundert v. Chr.

d) **Cadmiumgelb.**

(Jaune de cadmium. Cadmium yellow.)

Die verschiedenen, unter dieser Benennung im Handel vorkommenden gelben Farben sind alle ausnahmslos die gleiche Verbindung des Metalles Cadmium mit Schwefel, Einfachschwefelcadmium, CdS, welches je nach seiner physikalischen Beschaffenheit verschiedener Färbung sein kann. Die Farbenskala des Cadmiumgelbes umfaßt 4—6 Farbenabstufungen, vom Zitrongelb angefangen, bis zum ausgesprochenen Orange. Alle Cadmiumgelbsorten besitzen äußerst feurige, leuchtende Färbungen, sind sehr deckend und deshalb stark färbend, sehr gut lichtecht und infolge ihrer Zusammensetzung, falls sie nicht mit anderen chemisch auf sie wirkenden Farben gemischt sind, fast absolut unempfindlich. Alle diese Eigenschaften stellen das Cadmiumgelb in die Reihe der bestqualifizierten Farben, leider verbietet jedoch der hohe Preis des ziemlich selten in der Natur vorkommenden metallischen Cadmiums eine billigere Herstellungsweise dieser Farben, so daß sie im Handel dementsprechend sehr hoch im Preise stehen. Cadmiumgelb kann daher, ebenso wie das Neapelgelb, mit geringen Ausnahmen nur in der Kunstmalerei, im Stein- und Kunstdruck usw. Verwendung finden.

Beim Fällen löslicher Cadmiumsalze mit Schwefelwasserstoff lassen sich vier Modifikationen von Schwefelcadmium beobachten, von denen nur zwei die Cadmiumgelbsorten des Handels bilden. Die rein zitrongelb gefärbte Modifikation erhält man durch Fällung neu-

traler oder schwachsaurer, die dunklere, mennigrot gefärbte durch Fällung saurer löslicher Cadmiumsalze mittels Schwefelwasserstoff.

An Stelle des letzteren, mit dem in der Praxis sehr schwierig zu arbeiten ist, da die Einwirkung der Luft nach Möglichkeit verhindert werden muß, um Schwefelausscheidung zu vermeiden, kann man die Fällung auch bequemer mit Schwefelnatrium vornehmen, wobei die Ergebnisse genau dieselben bleiben. Ob man nun nach der einen oder anderen Methode arbeitet, stets hat man darauf zu achten, daß die verwendeten Cadmiumsalze möglichst frei von Zink sind, da sonst neben Schwefelcadmium weißes Schwefelzink entsteht, welches die Farbe aufhellen würde.

Wenn man nicht vorzieht, das im Handel vorkommende Cadmiumsulfat zu verwenden, so kann man sich dies leicht selbst durch Auflösen von metallischem Cadmium in Schwefelsäure darstellen. Zu diesem Zwecke übergießt man die zerkleinerten Metallbarren mit verdünnter Schwefelsäure, worin sich das Cadmium unter Entwicklung von Wasserstoff leicht löst. Die Lösung wird längere Zeit mit überschüssigem Metall in Berührung gelassen, um ein basisches Sulfat zu erhalten und etwa vorhandenes Blei, Eisen und Kupfer auszufällen, dann eingedampft, um sie in konzentrierterem Zustande, welcher das Auskristallisieren des entstandenen Salzes beschleunigt, zu erhalten, worauf sich nach dem Erkalten und bei längerem Stehen der Flüssigkeit das Cadmiumsulfat in Form von großen, harten und farblosen Kristallen abscheidet. Will man jedoch das Eindampfen der Auflösung umgehen und sie direkt zum Fällen benützen, so muß man darauf achten, daß sie keinen Überschuß an Schwefelsäure enthalte, also vollständig neutral sei. Die Kristalle sind in Wasser zu lösen und die Lösungen nachträglich noch stark mit Wasser zu verdünnen. Mit einer Auflösung von Schwefelnatrium versetzt man dann die Cadmiumsalzlösung so lange unter Umrühren, als damit noch ein Niederschlag von gelbem Schwefelcadmium entsteht. Ist dies nicht mehr der Fall, so läßt man den entstandenen Niederschlag sich zu Boden setzen, entfernt die überstehende klare Flüssigkeit und wäscht dann die Farbe einige Male mit reinem Wasser aus. Danach filtriert man den Niederschlag, preßt und trocknet. Auf diese Weise erhält man die zitrongelb gefärbte Modifikation des Schwefelcadmiums.

Die Herstellung der dunkleren Cadmiumgelbsorten geschieht allgemein auf trockenem Wege, wobei man das Cadmiumcarbonat als Ausgangsmaterial nimmt. Dieses wird in feinpulverisiertem Zustande mit der Hälfte seines Gewichtes Schwefelblumen (feinverteilter Schwefel) innig gemischt und das Gemenge in einem hessischen Tiegel gut durchgeglüht. Die Eintragung des Gemisches in den Tiegel geschieht am besten nach und nach und das Glühen kann, falls die Färbung des erhaltenen Gelbes nicht lebhaft genug ausgefallen sein sollte, unter erneutem, entsprechendem Zusatz von

Schwefel ohne Nachteil wiederholt werden. Nach dem Erkalten wird das Glühprodukt in der gewöhnlichen Weise pulverisiert.

Das Cadmiumcarbonat erhält man durch Fällen einer Cadmiumsulfatlösung mit kohlensaurem Natrium (Soda) und Auswaschen des entstandenen Niederschlages, der dann filtriert und getrocknet wird.

Das bei der Erzeugung des Cadmiumgelbes auf nassem Wege verwendete Schwefelnatrium ist im Handel zu erhalten, weshalb es ohne Vorteil ist, es selbst zu bereiten. Man muß stets frische Lösungen von Schwefelnatrium verwenden, da sich diese beim Aufbewahren sehr leicht zersetzen. Der Vorgang, der sich beim Fällen von Cadmiumsulfat mit Schwefelnatrium abspielt, kann durch die folgende Gleichung ausgedrückt werden:

$CdSO_4$	+	Na_2S	=	CdS	+	Na_2SO_4
Cadmiumsulfat		Schwefelnatrium		Schwefelcadmium		Natriumsulfat

Letzteres wird durch Auswaschen entfernt.

Elektrolysiert man eine Chlornatriumlösung mit Cadmiumelektroden unter gleichzeitigem Einleiten von Schwefelwasserstoff, so erhält man ebenfalls ein intensives Cadmiumgelb.

Alle Cadmiumgelbsorten müssen gut ausgewaschen werden. Sie decken gut und sind als Wasser- und Ölfarben verwendbar, trocknen aber langsam. Die dunkleren Sorten sind die haltbareren, die helleren verblassen allmählich etwas. Auch in der Aquarell- und Freskomalerei wird Cadmium angewendet. Es ist alkaliecht, daher auch für Stereochromie mit Wasserglas brauchbar, und wird endlich als Schmelzfarbe (Kaisergelb) in der Glasindustrie verwendet.

Heiße starke Salzsäure löst Cadmiumgelb zu einer farblosen Flüssigkeit. Als Verfälschungen kommen Zusätze von Chromgelb vor, derartige Mischungen sind aber sehr unbeständig.

Mischungen mit Bleiweiß kommen als Jaune brillant in den Handel.

e) **Kasselergelb.**

(Mineral-, Veronesergelb. Montpelliergelb. Turners Patentgelb).

Kasselergelb hat nach der Einführung der viel prächtiger gefärbten Chromgelbe keinen technischen Wert mehr, so daß es wohl auch nicht mehr als „Farbe" im Handel zu finden ist. Man erhält das Kasselergelb unter anderem durch Zusammenschmelzen von 10 Teilen Bleiglätte und 1 Teil Salmiak (Chlorammonium). Das blättrig-kristallinische Glühprodukt wird von dem metallischen Blei getrennt und nach dem Erkalten mit Wasser zu einem feinverteilten Teig verrieben, den man abpreßt und trocknet. Auch das durch Umsetzen der Bleiglätte mit Kochsalz erhaltene basische Chlorblei gibt, im trockenen Zustande geglüht, eine dem Kasselergelb ähnliche Farbe, die früher unter dem Namen Turners Gelb bekannt war, jetzt

aber ebenfalls wertlos geworden ist. Kasselergelb besitzt wahrscheinlich die Formel $PbCl_2 7PbO$.

f) Rausch- oder Königsgelb.

Das unter dieser Bezeichnung bekannte Produkt ist Schwefelarsen von der Formel As_2S_3. Es kommt auch fertig gebildet in der Natur vor und führt als Mineral den Namen Operment oder Auripigment. Künstlich erhält man es durch Zusammenschmelzen von arseniger Säure mit Schwefel oder durch Destillation einer geeigneten Mischung von Schwefel- und Arsenkies. Als Nebenprodukt entsteht es in größeren oder geringeren Mengen beim Rösten arsen- und schwefelhaltiger Kiese in den Hüttenwerken, und seine Herstellung ist wohl aus diesem Grunde niemals eigentlicher Gegenstand der Farbenfabrikation gewesen. War der Verbrauch des Schwefelarsens als Farbe, bevor man die Bleichromate kannte, schon ein sehr beschränkter, so ist er heutigentags, wo die Arsenfarben wegen ihrer hohen Giftigkeit immer mehr vom Markte verschwinden, gleich Null. Möglich, daß das Königsgelb noch in vereinzelten Fällen in der Kunstmalerei verwendet wird, was dann wohl mehr aus Gewohnheit, als wegen seines technischen Wertes geschieht; für andere Zwecke kommt es jedoch nicht mehr in Betracht. Wir führen daher nur der Vollständigkeit halber kurz einige Methoden zur Darstellung des Rauschgelbes an. Auf nassem Wege erhält man es 1. durch Fällen einer salzsauren Lösung von arseniger Säure mit Schwefelwasserstoff, oder 2. durch Kochen einer Lösung von arseniger Säure in Salzsäure mit Natriumthiosulfat, oder 3. durch die Zersetzung von Natriumsulfarseniat mittels verdünnter Säure, und schließlich 4. durch Fällen einer Lösung arseniger Säure in Ätzlaugen mit Schwefelnatrium.

Während das Auripigment eine ins Orangerot spielende Färbung zeigt, besitzt eine zweite Schwefelarsenverbindung, der Realgar AsS, eine rein gelbe Farbe. Auch diese Verbindung findet sich in der Natur.

g) Indisch- oder Kobaltgelb (Aureolin. Jaune indienne).

Auch diese Farbe, der wahrscheinlich die Formel $(Co(NO_2)_3 + 3\,KNO_2)$ zukommt, findet infolge ihres hohen Preises nur in der Ölmalerei Anwendung. Zu ihrer Herstellung fällt man eine mit Essigsäure angesäuerte Lösung von salpetersaurem Kobaltoxydul mit einer Auflösung von salpetersaurem Kalium, wäscht den entstandenen Niederschlag aus, filtriert, preßt und trocknet. Die Farbe ist an Luft und Licht nicht sehr beständig, aber unempfindlich gegen Schwefelwasserstoff.

h) Sideringelb, basischchromsaures Eisenoxyd.

$Fe_2(CrO_4)_3$.

Eine hellorange Farbe von geringem Feuer, findet daher nur beschränkte Anwendung als Aquarellfarbe. Sie entsteht, wenn eine

Eisenchloridlösung mit Kaliumbichromat erhitzt wird. Die Fällung ist jedoch unvollständig. Besondere Vorzüge gegenüber den anderen gelben Mineralfarben können dem Sideringelb nicht nachgerühmt werden. Nur ist seine Eigenschaft, sich mit Wasserglas zu einem zementähnlichen, außerordentlich widerstandsfähigen Farbanstrich zu verbinden, für gewisse Zwecke wertvoll. Seine Nüance läßt sich leicht durch Mischen von Chromgelb mit natürlichen gelben Eisenfarben herstellen. Sideringelb ist, abgesehen von einer leichten Bräunung, luft- und lichtecht.

i) **Marsgelb.**

In neuerer Zeit hat das sogenannte Marsgelb als Aquarell-, Tapeten-, Dekorations- und Anstrichfarbe weitere Verwendung gefunden. Man stellt es durch Fällen einer Lösung von Eisennitrat mit Alaun oder Tonerdesulfat dar, die ihrerseits wieder mit Kreide und Soda umgesetzt werden. Die getrocknete Farbe liegt dem Tone nach zwischen natürlicher Terra di Siena und hellem Chromorange, ist gegen Luft, Licht und andere atmosphärische Einflüsse ziemlich beständig, wird aber von verdünnten Mineralsäuren leicht zerlegt. Es zeichnet sich im übrigen durch seine geringe spezifische Schwere und auffallende Deckfähigkeit aus.

k) **Barytgelb, Baryumchromat,** $BaCrO_4$ (Gelbes Ultramarin).

Diese auch unter dem Namen Steinbühlergelb bekannte Farbe wird dargestellt, indem man eine Lösung von Chlorbaryum mit neutralem Kalium-Natriumchromat heiß fällt, wobei sich das Barytgelb als schwefelfarbiger Niederschlag ausscheidet. Nach dem Auswaschen bildet es im trockenen Zustande ein zartes schwefelgelbes Pulver von geringer Lebhaftigkeit und unbedeutender Deckkraft, weshalb es als Farbe im eigentlichen Sinne des Wortes so gut wie gar keinen Wert hat. Wichtiger ist die Anwendung des chromsauren Baryums in der Zündholzfabrikation, wo es bei der Bereitung der Zündmasse teilweise das Kaliumbichromat ersetzt. Das Barytgelb ist sehr beständig.

l) **Schwefelzinn, Musivgold,** SnS_2.

Das dem metallischen Golde ähnliche Aussehen charakterisiert das Schwefelzinn mehr als eine Bronze, denn als „Farbe", und tatsächlich diente es vor Einführung der metallischen Bronzepulver ausschließlich zur Nachahmung der Vergoldung von Holz, Metall, Gips usw. Im nicht pulverisierten Zustande bildet das Schwefelzinn metallisch glänzende, zarte, goldgelbe, mitunter bräunlichgelbe Blättchen oder Flitter. Seine Darstellung ist bis jetzt nur auf trockenem Wege vollkommen befriedigend gelungen, und zwar nach verschiedenen, unter sich jedoch ähnlichen Methoden. Die gebräuchlichste davon scheint folgende zu sein: Man amalgamiert 40 Teile feinpulverisiertes

Zinn und 20 Teile Quecksilber unter gelindem Erwärmen, zerstößt das erkaltete Amalgam zu einem feinen Pulver und vermischt es mit 23 Teilen Schwefelblumen und 20 Teilen Salmiak in Pulverform. Das völlig homogene Gemenge wird nun in einer Glasretorte oder einem Glaskolben, die man behufs gleichmäßiger Verteilung der Wärme in ein Sandbad stellt, durch ungefähr 2 Stunden langsam erhitzt, zuerst gelinde, später unter Steigerung der Temperatur, jedoch nicht bis zur Rotglut. Wichtig ist es, die Erhitzung nicht zu hoch zu treiben; um dies zu vermeiden, werden Salmiak und Quecksilber zugesetzt, weil beide Körper unter dem Temperaturgrade verdampfen, bei welchem sich das Zweifach-Schwefelzinn zu Einfach-Schwefelzinn zersetzt. Bei der Fabrikation im großen verwendet man auch eiserne Gefäße. Es entweicht zuerst Salmiak, später sublimiert das Quecksilber in Form von Zinnober, während das Musivgold, teils als Sublimat an den Wänden, teils als feste Masse am Boden des Gefäßes zurückbleibt. Nach dem Verreiben im Wasser und Austrocknen der Paste erhält man ein Pulver, das in dieser Form das Musivgold des Handels bildet. Wegen seiner Widerstandsfähigkeit gegen den die Metallbronzen zerstörenden Einfluß des Schwefels wird es noch heute zum Bronzieren derjenigen Gegenstände verwendet, die verdünnten Säuren oder den Dämpfen des Schwefels mehr oder weniger ausgesetzt sind.

Erwähnt mögen noch werden:

Das **Wolframgelb**, ein hochzitrongelbes Pulver, das durch Eintragen von feinverteiltem Wolframmetall in geschmolzenes kohlensaures Kali erhalten wird. Das Filtrat der ausgekochten Schmelze wird mit Chlorcalcium gefällt, wobei wolframsaures Calcium entsteht, das wiederum in heiße verdünnte Salpetersäure eingetragen wird, wobei aber die Salpetersäure nicht abgestumpft werden darf.

Das **Nickelgelb** wird gewonnen, indem man schwefelsaures Nickeloxydul mit phosphorsaurem Natron fällt. Die Fällung sieht hellgrün aus und wird bei Rotglühhitze lebhaft gelb. Seiner großen Beständigkeit wegen verdiente das Nickelgelb weitere Anwendung, als es bisher erfahren hat.

Vanadingelb ist Metavanadinsäure und ein zwar gut deckendes, aber sehr wenig lichtbeständiges Farbmaterial.

Urangelb. Wässerige Lösungen eines Uransalzes kann man mit Natrium- und Kaliumhydroxyd fällen, und erhält nach dem Trocknen des Niederschlages lebhaft hellgelbe Pulver, welche als Farben brauchbar sind. Vorteilhafter fällt man mit Borax, wobei durch Wechselzersetzung Uranborat sich bildet.

Besser noch ist die Fällung mit Baryum- oder Strontiumhydroxyd, mit denen man je nach der Temperatur der Fällung oder durch weitere Erhitzung ein helles, ein dunkles Urangelb oder ein Uranorange erhalten kann, wobei die Temperatur aber nicht über 250° steigen soll.

Diese gelben Uranfarben sind sehr leuchtend und gut beständig. Da aber ihre Deckkraft nur eine mäßige ist und die Herstellungskosten recht hoch, so sind sie nur in seltenen Fällen für künstlerische Zwecke, vorwiegend Freskomalerei, in Verwendung.

Antimongelb soll aus antimonsaurem Blei und einem Gemisch von Oxychloriden von Blei und Wismut bestehen und wird durch einen sehr verwickelten Schmelzprozeß erhalten. Seines schönen Farbtones wegen findet es zuweilen Verwendung in der Ölmalerei, ist aber von bestrittener Beständigkeit.

Blaue Mineralfarben.

Im Vergleich zu den bis jetzt behandelten weißen und gelben ist die Anzahl der heute in der Technik verwendeten blauen Mineralfarben eine recht geringe. Wir können diese in folgende Gruppen einteilen:

a) Blaue Kupferfarben.

1. Bremerblau, im wesentlichen Kupferoxydhydrat $Cu(OH)_2$, findet heute noch eine ziemlich verbreitete Anwendung als Dekorationsfarbe.

2. Kalkblau, wohl auch Bergblau oder Neuwiederblau genannt, von sehr verschiedener Zusammensetzung, im wesentlichen aber ebenfalls Kupferoxydhydrat mit größeren oder geringeren Mengen von Gips, Kalk, Kreide usw. durchsetzt. Diese Farbe wird heute nur noch höchst selten dargestellt und verlangt.

b) Blaue Eisenfarben (Cyaneisenfarben).

Berlinerblau in seinen zahlreichen Abarten, wie Pariserblau, Stahlblau, Milori, Mineralblau usw., wird in großen Massen konsumiert.

c) Das Ultramarinblau, die weitaus wichtigste blaue Farbe.

d) Die blauen Kobaltfarben.

Ihrer sehr verschiedenartigen chemischen Zusammensetzung entsprechend, ist auch die Verwendung der vorstehend angeführten blauen Mineralfarben eine durchaus verschiedene. Denn ziehen wir vorerst nur die zwei Hauptverwendungsarten der Farben im allgemeinen, nämlich ihre Verwertung für den Öl- und Kalkanstrich in Betracht, so werden wir finden, daß die blauen Kupferfarben sich für den Anstrich in Firnis überhaupt nicht eignen, dagegen mit und auf Kalk bis zu einem gewissen Grade recht gut haltbar genannt werden dürfen. Aber gerade umgekehrt verhält es

sich mit den Eisencyanfarben. Diese geben, besonders in ihren Mischungen mit weißen und gelben Farben, ein unersetzliches Material für den Ölanstrich ab, während hingegen ihre Kalkbeständigkeit gleich Null ist. Zwischen beiden Farbengruppen stehen das Ultramarinblau, und in gewissem Sinne auch die blauen Kobaltfarben. Während jedoch das erstere als Öl- und Kalkfarbe wohl ganz gleich verbreitete Anwendung findet, steht, wie schon bemerkt, der hohe Herstellungspreis der Kobaltfarben einer allgemeinen Verwendung zum Anstrich im Wege, weshalb sie für die beiden genannten Hauptverwendungsarten allenfalls nur zu künstlerischen Zwecken in Betracht kommen können. Bedeutender ist ihre Anwendung in der Steingut- und Porzellanmalerei, wo sie in ihrer Art und Wirkung durch keine anderen Produkte zu ersetzen sind.

Der Grund, weshalb die blauen Kupferfarben für den Öl- und Lackanstrich nicht dienen können, liegt einesteils in ihrer geringen Deckfähigkeit, vorzugsweise aber in ihrer starken Neigung, sich mit den Ölsäuren zu verseifen. Diese Seifenbildung geht, je nach der loseren oder festeren Verbindung der blauen Kupfersalze, rascher oder langsamer vor sich, bedingt aber stets eine Änderung der rein blauen und darum sehr empfindlichen Färbung dieser Salze in die grünliche oder grüne Tonabstufung. Die an sich sehr geringe Beständigkeit der Verbindungen des Kupfers mit Hydroxyl und Kohlensäure, wie sie hier in Betracht kommen, muß die Bildung der Kupferseifen mit den Leinölsäuren noch besonders begünstigen, weshalb es auch gerade diese Farben sind, die dem genannten Umsetzungsprozesse am raschesten unterliegen.

Anders ist es mit den Eisencyanfarben. Ihre Herstellungsweise mittels der stärksten Mineralsäuren, oder solcher Verbindungen, die wie diese wirken können, bedingt eine gewisse Unempfindlichkeit gegen alle sauren Einflüsse, mehr noch natürlich gegen diejenigen der schwachen Ölsäuren. Diese Eigenschaft befähigt die Eisencyanfarben als vorzügliches Material zum Mischen und Abstimmen fast aller Farben, wobei ihr hohes Färbevermögen noch als besonders wichtiger Faktor gelten muß. Die genannten Vorzüge kommen dem Ultramarinblau bei weitem nicht in dem Maße zu, denn seine Deckfähigkeit in Öl ist im Vergleich zu derjenigen des Berlinerblaus nur gering, während der hohe Schwefelgehalt des Ultramarins ein Mischen mit den meisten anderen Farben, besonders aber mit den so wichtigen Bleifarben in vielen Fällen ausschließt. Wenn auch meistens die Bildung des schwarzen Schwefelbleies hierbei nicht sofort stattfindet, so erfolgt sie durch gewisse äußere Einflüsse doch mit der Zeit, und zwar um so auffälliger, je mehr Ultramarinblau die Mischfarben enthalten. Aus diesem Grunde ist es auch nicht immer zweckmäßig, dem Bleiweiß bei seinem Verreiben in Firnis zwecks Entfernung des ihm eigenen gelblichen Stiches, wenn auch nur sehr geringe Mengen Ultramarinblau zuzusetzen, denn nach dem Aus-

trocknen können solche Aufstriche in verhältnismäßig kurzer Zeit ein ungleich trüberes Aussehen, als diejenigen mit reinem Bleiweiß gemachten, zeigen. Aber abgesehen von dieser störenden Wirkung ihres Sulfidschwefels, würden die Ultramarinsorten z. B. zur Erzeugung von Grünmischungen schon ihrer Färbung wegen nicht geeignet sein, da selbst die hellsten Ultramarinblautöne im Vergleich zur grünlichblauen Färbung der Eisencyanfarben fast violett erscheinen und deshalb mit hellem Gelb (z. B. Cadmiumgelb, das gegen Ultramarin völlig unempfindlich ist) stets nur olivgrüne Tönungen ergeben. Wenn also von dieser Eigenschaft des Ultramarins zu Ölanstrichen, bei denen fast ausschließlich Mineralfarben zur Verwendung kommen müssen, nur in vereinzelten Fällen Gebrauch gemacht werden kann, so ist sie aber um so wertvoller für die Erzielung aller möglichen Schattierungen von Olivgrünen in der Tapeten- und Buntpapierfabrikation, wo die gelben Mineralfarben durch bleifreie Gelblacke ersetzt werden. Hierbei kommt die bei weitem größere Deckfähigkeit des Ultramarinblaus im Leimaufstrich noch besonders zu statten.

Was die Verwendung der blauen Mineralfarben zum Anstrich mit und auf Kalk anbetrifft, so nimmt natürlich das Ultramarinblau insofern hier die erste Stelle ein, als die schwächer deckenden und zarter gefärbten blauen Kupferfarben nur zur Erzielung besonderer Effekte dienen können, die sich mit den rötlicheren Ultramarinsorten eben nicht erreichen lassen.

In der Lichtechtheit ist dagegen bei sämtlichen blauen Mineralfarben kein wesentlicher Unterschied.

Von der Verwendung des Berlinerblaus, speziell zu Grünmischungen, wird bei den Chrom- und Zinkgrünen die Rede sein.

a) Blaue Kupferfarben.

1. Bremerblau.

Der Verbrauch des Bremerblaus scheint in den letzten Jahrzehnten, wenigstens in Deutschland, ganz bedeutend zurückgegangen zu sein, ein Umstand, der sich durch die Einführung des künstlichen Ultramarins und zahlreicher, an Echtheit dem Bremerblau mindestens gleichkommender, blauer Farblacke aus Teerfarbstoffen zur Genüge erklären läßt. Im allgemeinen muß das Bremerblau zu den wenigst haltbaren Farben gerechnet werden, die wir kennen, denn von seiner, übrigens auch nicht ganz einwandfreien Widerstandsfähigkeit gegen Kalk abgesehen, ist es gegen alle übrigen äußeren Einflüsse, besonders auch gegen Schwefelwasserstoff, ziemlich empfindlich. Die Farbe des Bremerblaus ist ein zartes Himmelblau, das einen Stich ins Grünliche zeigt, eine Tönung, die allerdings in dieser Reinheit durch Mischungen aus anderen Mineralfarben nicht erreicht werden kann, und es ist sehr wahrscheinlich, daß sich auf diese Tat-

sache die noch immer ziemlich verbreitete Anwendung des Bremerblaues als Dekorationsfarbe gründet. Im übrigen ist es von mäßiger Deckkraft und Ausgiebigkeit, zumal, wenn es noch mit Zusätzen versehen ist, und kann nur als Leimfarbe in Betracht kommen, da es als Ölfarbe von nur geringer Deckkraft und großer Veränderlichkeit unterworfen ist. Die Ölanstriche mit Bremerblau werden meist schon nach 24 Stunden vollständig grün, indem sich das Kupferoxyd mit den Fettsäuren des Öls zu grüner Kupferseife verbindet.

Für die fabrikmäßige Herstellung des Bremerblaues stehen eine ganze Menge von Methoden zur Verfügung, die trotz aller Geheimniskrämerei und laienhaften Finessen sämtlich höchst einfach, und ohne Unterschied auf die Fällung von Kupfervitriol mit kaustischen Alkalien zurückzuführen sind. Wir wollen daher von den zahlreichen Verfahren nur zwei anführen, die wirklich gute Resultate verbürgen. Bevor wir jedoch zu deren eingehender Besprechung übergehen, wollen wir einige allgemeine Regeln erwähnen, deren Befolgung bei der Fabrikation des Bremerblaues in jedem Falle recht gute Dienste leistet.

Die Hauptbedingungen zur Erzielung eines reinen blauen Produktes sind reines weiches Wasser und reine Materialien. Wenn die Materialien, besonders der Kupfervitriol und das Fabrikationswasser nicht eisenfrei sind, so wird das Eisen mit dem Kupfer durch die kaustischen Alkalien mit gefällt, und das erzielte Blau erhält durch das beim Trocknen entstehende gelbgefärbte Eisenoxyd einen grünlichen, höchst unangenehmen Ton, der mit Recht von den Verbrauchern beanstandet wird.

Die Fällung der Kupfersulfatlösung mit der Alkalilauge ist stets bei niedriger Temperatur (13—15° C., höchstens 20° C.) und zwar in der Weise vorzunehmen, daß die letztere Lösung in dünnem Strahle unter fortgesetztem Umrühren zur ersteren gegossen wird. Dabei ist streng darauf zu achten, daß die Alkalilaugen bei der ersten Operation keine stärkere Konzentration als höchstens 10° Bé besitzen. Zur Darstellung des grünen, noch Alkalisulfat enthaltenden Niederschlages ist es überhaupt stets vorteilhaft, die kaustischen Alkalilaugen so verdünnt als möglich zu halten und die Fällung der Kupfersalzlösung so langsam als möglich vorzunehmen.

Zur Bläuung des grünen Niederschlages soll die Alkalilauge in keinem Falle weniger als 28° Bé oder mehr als höchstens 32° Bé zeigen, dabei unbedingt kalt (10—15° C.) sein. Im Gegensatz zu der vorerwähnten 10grädigen Alkalilauge muß hier die Zugabe der 32grädigen sehr schnell und natürlich wiederum unter lebhaftem Umrühren der Flüssigkeit erfolgen.

Es ist sehr sorgfältig darauf zu achten, daß sowohl bei der ersten Fällung des Kupfersalzes, als auch beim nachfolgenden Bläuen des grünen Niederschlages keine Alkalilauge im Überschuß bleibt, und daß ferner sofort bei der Erzielung der rein blauen Färbung so

viel Wasser zur Hand ist, um ohne weiteres ein gründliches Auswaschen vornehmen zu können.

Das fertige (auch ausgewaschene) Blau soll nicht lange stehen, wenn dies irgend vermieden werden kann, besonders aber nicht vor und während des Auswaschens, da die Lebhaftigkeit der Färbung darunter sehr leidet. Der hellgrüne Niederschlag soll keinesfalls länger als 8—10 Stunden stehen, während das zum Filtrieren aufgestellte, bereits fertige Blau, wenn zufälligerweise einmal nicht anders möglich, ohne Schaden zu leiden, höchstens 12—14 Stunden im ungepreßten Zustande belassen werden kann.

Die abgepreßte und zum Trocknen aufgestellte Farbe schlägt nicht um, wenn die Temperatur im Trockenraume 35° C. nicht überschreitet, bei höherer Temperatur schwärzt sie sich sehr leicht. Ist jedoch die Ware bei 35° C. schon ungefähr zur Hälfte trocken geworden, so kann man danach ohne Nachteil für die Schönheit des Produktes das Trocknen durch eine Steigerung der Temperatur bis zu 55° C. beschleunigen.

Direktes Verfahren.

Da sich bei den heutigen hohen Preisen der Rohmaterialien die fabrikmäßige Darstellung des Bremerblaues nur lohnend erweist, wenn man in großen Massen arbeitet, so sind, um diese rasch und bequem bewältigen zu können, entsprechend geräumige Gefäße nötig. Dies gilt in erster Linie für den Bottich, der zum Auswaschen des fertigen Blaues dienen soll. Mit Rücksicht auf den Schaden, der durch ein verzögertes Auswaschen für die Färbung des Produktes entstehen kann, sind die Abmessungen dieses Bottichs so groß, als nur irgend zulässig, zu wählen, um durch große Wassermengen den Arbeitsgang zu beschleunigen.

Nicht minder wichtig ist die zureichende Größe der Gefäße, in welchen die Alkalilaugen zubereitet und aufbewahrt werden sollen. Man bedient sich hierzu am zweckmäßigsten zweier verschieden großer, geräumiger, emaillierter gußeiserner Kessel, die man in unmittelbarer Nähe der Bottiche, in denen man arbeitet, aufstellt, um jederzeit fertige Lauge bequem bei der Hand zu haben. In dem größeren Kessel wird das Auflösen des Ätznatrons, dessen man sich bei diesem Verfahren ausschließlich bedient, bewerkstelligt, während im zweiten, etwas kleineren Kessel die Einstellung der Lauge durch Verdünnen mit Wasser auf die vorgeschriebene Konzentration vorzunehmen ist. Beim Lösen des Ätznatrons, das man, um den Laugen Gelegenheit zum Abkühlen zu geben, am besten tagsüber vornimmt, verfährt man so, daß man stets möglichst konzentrierte Lösungen erhält (40—45° Bé). Dies hat einen doppelten Zweck, einmal kühlen die konzentrierten Lösungen infolge geringeren Volumens bedeutend rascher ab, anderseits muß beim Versetzen mit Wasser zwecks Verdünnung von 40° auf 10° Bé eine bedeutend größere Menge kalten

Wassers aufgewendet werden, wodurch auf alle Fälle eine Abkühlung der Natronlauge auf die vorgeschriebene Temperatur erfolgen muß, auch dann, wenn einmal durch irgendeinen Zufall eine vorherige genügende Abkühlung der 40—45grädigen Lauge nicht möglich gewesen sein sollte. Anderseits lassen sich aber auch aus hochgradig konzentrierten Ätzlaugen naturgemäß viel größere Mengen sehr verdünnter und weniger verdünnter herstellen, als aus schwächeren Lösungen, und bei der Darstellung des Bremerblaues kommt es gerade darauf an, stets einen gewissen Vorrat an (kalter) Natronlauge zu besitzen, um im Falle plötzlichen Bedarfes nicht Zeit mit der Herstellung neuer verlieren zu müssen.

Des weiteren benötigt man bei diesem Verfahren eines zweiten Bottichs, in welchem die Fällung des Kupfersalzes mit Natronlauge vorgenommen wird.

Als Ausgangsmaterial zur Darstellung aller Kupferfarben dient heute, soweit nicht etwa metallisches Kupfer in Betracht kommt, ausschließlich der Kupfervitriol (Kupfersulfat oder schwefelsaures Kupfer), der seiner Zusammensetzung nach die Formel $CuSO_4 + 5 H_2O$ besitzt. Wenn man eine Auflösung von Kupfervitriol mit so viel Natronlauge versetzt, daß der entstandene Niederschlag sich nicht mehr erheblich vermehrt, die blaue Flüssigkeit aber vollständig entfärbt ist, ohne alkalisch zu reagieren, so erhält man basischschwefelsaures Kupferoxyd von verschiedener Zusammensetzung, in Form eines bläulichgrünen, voluminösen Niederschlags, der, getrocknet, sich stark zusammenzieht und ein ziemlich schweres, apfelgrünes Pulver darstellt. Behandelt man das basisch-schwefelsaure Kupfer nach Entfernung der farblosen Flüssigkeit im feuchten Zustande weiter mit derselben Natronlauge, so entzieht diese der basischen Verbindung unter Bildung von Natriumsulfat den letzten Rest von Schwefelsäure und es entsteht Kupferoxydhydrat $Cu(OH)_2$ von prachtvoll blauer Farbe.

Auf diesen Vorgang gründet sich die Herstellung des Bremerblaues nach vorliegendem Verfahren, das demnach aus zwei Arbeitsgängen besteht, nämlich:

1. Erzeugung des basisch-schwefelsauren Kupfers durch Fällen einer kalten Kupfervitriollösung mit 10grädiger kalter Natronlauge;
2. Bläuen des hellgrünen basischen Kupfersulfates mit 28- bis 32grädiger, ebenfalls kalter Natronlauge.

E r s t e r A r b e i t s g a n g. Die Arbeit beginnt am Morgen damit, daß man in dem kleineren Bottich die berechnete Menge schwedischen, vollkommen eisenfreien Kupfervitriols in möglichst wenig heißem Wasser auflöst und dann so lange kaltes hinzufügt, bis die Lösung eine Temperatur von 15—20° C. angenommen hat. Zu dieser Lösung gibt man nun in dünnem Strahle unter Rühren die vorher bereitete, völlig kalte, 10grädige Natronlauge, und zwar so viel, als dadurch noch ein Niederschlag hervorgerufen wird und die blaue Flüssigkeit nicht vollkommen

entfärbt ist. Da aus praktischen Gründen ein Überschuß an Natronlauge bei der Fällung vermieden werden muß, anderseits aber auch in wirtschaftlicher Hinsicht überschüssiger Kupfervitriol dabei nicht zulässig ist, so hat man stets genau den Punkt zu bestimmen, wo weder das eine noch das andere der Fall ist. Dieser Zustand, den man durch Berechnung der zu verbrauchenden Menge an Alkali annähernd vorausbestimmen kann, läßt sich dadurch genau feststellen, daß man, sobald sich die Reaktion ihrem Ende nähert, kleine Proben der Fällungsmischung auf weißes Filtrierpapier tupft und die sich um den dadurch entstandenen Flecken bildende nasse Zone an ihrer äußersten Peripherie mit einem Glasstabe berührt, der vorher in eine verdünnte Lösung von Ferrocyankalium getaucht war. Entsteht an der Berührungsstelle ein braunroter Fleck von Cyankupfer, so ist der Kupfervitriol noch nicht vollständig durch die Natronlauge gefällt. In dem Maße, wie bei den Wiederholungen der Probe die braunrote Färbung immer lichter wird, läßt sich bei einiger Übung die Abnahme des Kupfergehaltes in der Kupfervitriollösung sehr genau verfolgen, so daß die endgültige Fällung mit großer Sicherheit festgestellt werden kann. Ist dies geschehen, so hört man mit dem Zusatze der Natronlauge auf, setzt aber das Umrühren noch mindestens eine Viertelstunde fort. Dann läßt man den apfelgrünen Niederschlag sich absetzen, was in $1\frac{1}{2}$—2 Stunden erfolgt, und entfernt die Mutterlauge.

Zweiter Arbeitsgang. Der auf die vorher beschriebene Weise erhaltene Niederschlag von basischem Kupfersulfat muß nunmehr in reines Kupferoxydhydrat, das Bremerblau des Handels, übergeführt werden. Dies geschieht mit der 28—32grädigen kalten Natronlauge, wobei die apfelgrüne Färbung des Niederschlags in ein tiefes Himmelblau übergeht. Zu diesem Zwecke schüttet man die genannte Natronlauge unter lebhaftem Umrühren kübelweise zu, und zwar so rasch als nur irgend möglich, dabei fortgesetzt Proben ziehend, um damit festzustellen, ob noch weitere Bläuung erfolgt. Man tupft dabei am einfachsten etwas von der blauen Farbe auf weißes Filtrierpapier und wartet einige Sekunden, bis letzteres die Farbe vollständig glatt aufgesaugt hat. Dann taucht man einen Glasstab in die 28grädige Natronlauge und berührt damit die Farbe auf dem Filtrierpapier. Läßt sich dabei eine Zunahme der Tiefe des Blaues erkennen, so setzt man noch mehr Lauge zu, wenn nicht, so ist die Umsetzung beendigt und man füllt das fertige Produkt in den zu zwei Dritteln mit reinem, kaltem Wasser gefüllten Auswaschbottich, wo ein mindestens dreimaliges schnelles, aber sorgfältiges Waschen stattfindet. Da es, wie gesagt, sehr darauf ankommt, daß die Zugabe der konzentrierten Natronlauge einesteils sehr rasch erfolgt, anderseits aber auch die Farbe nicht allzu lange mit der Lauge in Berührung bleiben soll, so ist es zur Erreichung gleich gefärbter Produkte am besten, wenn man sich bei der erstmaligen Erzielung einer

schönen, oder der schönsten Nuance, die Kübelzahl der zugesetzten Natronlauge merkt, um dadurch bei dem nächsten Ansatz einen ungefähren Anhaltspunkt für die Menge der aufzuwendenden starken Lauge zu gewinnen. Natürlich muß hierbei vorausgesetzt werden, daß man mit denselben Gefäßen und der gleich starken Lauge arbeitet.

Das ausgewaschene Blau wird filtriert, gepreßt, in längliche Stücke geschnitten und bei mäßiger Temperatur (ca. 35° C.) in geheizten Trockenkammern getrocknet. In diesem Zustande bildet das gelungene Bremerblau Massen von bemerkenswerter Leichtigkeit, und zwar ist das Produkt um so leichter, je tiefer die Färbung ist. Aus diesem Grunde sehen die Verbraucher beim Einkaufe in erster Linie auf sehr leichte Ware.

Wenn das Bremerblau im Verlaufe des Trocknens trotz Einhaltung der vorgeschriebenen Temperatur schwarze, oder doch wenigstens dunkler gefärbte Flecken bekommt, so ist dies ein Zeichen, daß man beim Auswaschen der Farbe nicht vorsichtig genug zu Werke gegangen ist, denn diese Erscheinung hat ihre Ursache in dem noch vorhandenen Ätznatron, das auch beim Trocknen der Farbe noch wasserentziehend wirkt und dadurch das Kupferoxydhydrat in schwarzes Kupferoxyd überführt. Ist aus irgendeinem Grunde die Farbe umgeschlagen, so kann man sie durch Auflösen in einer entsprechenden Menge Schwefelsäure wieder auf Kupfersulfat verarbeiten.

Man erhält aus 100 Teilen kristallisiertem Kupfervitriol und 53 Teilen technischem (festem) Ätznatron 40 Teile Bremerblau.

Indirektes Verfahren.

Bei diesem wendet man neben Kupfervitriol zur Erzeugung der basischen Verbindung auch metallisches Kupfer in Gestalt von Kupferblechabfällen der verschiedensten Art an. Als Ausgangskörper zur Herstellung des Kupferoxydhydrates gilt dabei jedoch nicht das basische Kupfersulfat, sondern basisches Kupferoxyd-Chlorkupfer. Dieses wird am billigsten auf folgende Weise erhalten:

222 Teile feingemahlener Kupfervitriol werden mit 225 Teilen trockenem Kochsalz innig vermischt, was am raschesten auf einer größeren Kugelmühle geschehen kann, und das Gemenge zu einem möglichst steifen Brei angefeuchtet. Diesen kann man zwecks Erzielung einer gleichmäßigen Konsistenz nochmals durch eine Walzenmühle laufen lassen. Hierbei findet eine Umsetzung der beiden Salze in Chlorkupfer und Glaubersalz (schwefelsaures Natrium) statt.

$$\underset{\text{Kupfervitriol}}{CuSO_4} + \underset{\text{Kochsalz}}{2\,NaCl} = \underset{\text{Chlorkupfer}}{CuCl_2} + \underset{\text{Glaubersalz}}{Na_2SO_4}$$

Mit dem Gemenge wird das feingeschnittene und gereinigte Kupferblech gemischt. Zur Reinigung füllt man die Kupferblech-

abfälle, nachdem sie zu gleichmäßigen Stückchen zerschnitten worden sind, in gut verschließbare Rollfässer, übergießt sie hier mit verdünnter Natronlauge und läßt die Fässer einige Stunden laufen. Dann läßt man die Natronlauge in ein untergestelltes Gefäß ablaufen, um sie bei späteren Reinigungen wieder in Gebrauch zu nehmen. Die Kupferblechschnitzel werden gründlich mit warmem Wasser abgespült und danach mit verdünnter Schwefel- oder Salzsäure übergossen. Darauf läßt man die Rollfässer von neuem, diesmal jedoch mindestens 10—12 Stunden, fortgesetzt arbeiten. Durch die ununterbrochene Bewegung werden die Blechstückchen gegenseitig abgeschliffen und schließlich ganz blank. Man entfernt die Säure, spült mit warmem Wasser gründlich nach und nimmt die abgetropften Metallschnitzel sofort in Verwendung. Auf die oben angegebene Menge Kochsalz und Kupfervitriol kommen 225 Teile Kupferblechabfälle, also genau soviel wie Kochsalz.

Zur Bildung des basischen Kupferoxydchlorides müssen das durch oben erwähnte Umsetzung aus $CuSO_4$ und 2 NaCl entstandene Kupferchlorid ($CuCl_2$) und das metallische Kupfer unter Luftzutritt längere Zeit der gegenseitigen Einwirkung überlassen werden. Dabei nimmt das Kupferchlorid zuerst Kupfer auf und verwandelt sich dadurch in Kupferchlorür, welches durch die Aufnahme von Sauerstoff (aus der atmosphärischen Luft) und Wasser (aus der vorhandenen Feuchtigkeit) in den unlöslichen, grün.gefärbten basischen Körper übergeht. Der endgültige Verlauf dieses Prozesses kann Wochen, ja Monate in Anspruch nehmen. Das Gemisch wird in flachen, sogenannten Oxydierkästen aus Eichenholz, bei deren Anfertigung irgendwelche Eisenteile peinlich zu vermeiden sind, in 2—3 cm starken Schichten ausgebreitet und behufs Beschleunigung der Reaktion durch genügende Zufuhr von Sauerstoff alle 2—3 Tage einmal gründlich mittels kupferner oder hölzerner Schaufeln umgearbeitet. Es ist bei diesem Verfahren zur Erzielung eines günstigen Resultats eine Hauptbedingung, daß die entstehende basische Verbindung auch nicht die allergeringsten Mengen von Kupferchlorür enthalte, da dieses bei der nachträglichen Behandlung mit kaustischen Alkalien gelbes oder rotes Kupferoxyd bilden würde, das die reine Tönung des entstehenden Bremerblaues nachteilig beeinflussen könnte. Man muß also auf das Umarbeiten der Massen in den Oxydierkästen ganz besondere Sorgfalt verwenden und es durch den ganzen Verlauf des Oxydationsvorganges regelmäßig und möglichst gründlich vornehmen. Befinden sich die Oxydierkästen in einem Raume, der stets eine mäßige, aber gleichbleibende Temperatur zeigt, also etwa in einem Keller, und wird die Umarbeitung der Masse in der vorgeschriebenen Weise besorgt, so ist die Oxydation in 3 Monaten gewöhnlich beendet und die Bildung des basischen Kupferoxydchlorides eine vollständige. Hiervon überzeugt man sich dadurch, daß man eine kleine Menge des Produktes in einer Reibschale mit einer

größeren Menge Wasser verreibt und von dieser Mischung etwas auf Filtrierpapier tropfen läßt. Bei der Probe mit Ferrocyankalium müssen dieselben Erscheinungen eintreten, wie sie beim direkten Verfahren angegeben wurden, d. h. also, es darf bei vollendeter Oxydation kein rotes Cyankupfer entstehen. Ist alles Kupferchlorür in die basische Oxydverbindung übergegangen, so erfolgt nunmehr die Trennung der nicht oxydierten Kupferteilchen von der hellgrünen Masse, was am besten durch Abschlämmen geschieht. Zu diesem Zwecke bringt man das Gemenge in einen Schlämmbottich, rührt gründlich mit reinem Wasser auf und zieht die das basische Kupferoxydchlorid suspendiert enthaltende grüne Flüssigkeit von dem zu Boden gegangenen metallischen Kupfer ab. Erstere passiert dabei ein feines Seidensieb, um auch noch die kleineren und schwerer zu Boden gehenden Kupferteilchen zurückzuhalten. Nachdem der apfelgrüne Schlamm einige Male ausgewaschen wurde, bringt man ihn auf Filter und läßt ihn gut abtropfen.

Es ist nun immer noch möglich, daß der Schlamm sehr kleine Metallteilchen enthält, die selbst durch das feinste Sieb gehen und sich später im ausgetrockneten Bremerblau unliebsam bemerkbar machen könnten. Um auch diese zu entfernen, fügt man dem Niederschlage eine gewisse Menge Salzsäure zu, wodurch das Kupfer nach 3—4 tägigem Stehen ebenfalls in die basische Verbindung übergeht. Man verwendet auf 30 kg mäßig steifen Teig ca. 1/2—1 kg Salzsäure 21° Bé. Nach Ablauf der angegebenen Zeit wird dann die Masse noch ein- oder zweimal ausgewaschen und schließlich filtriert. Wenn man ganz sicher eine oxydulfreie Verbindung erzielen will, so beläßt man den Niederschlag noch 1—2 Wochen im feuchten Zustande auf dem Filter, weil dann zweifellos etwa noch vorhandenes Kupferoxydul in Kupferoxyd übergeführt wird, wodurch bei der nachfolgenden Bläuung mit Bestimmtheit ein günstiges Resultat zu erwarten steht.

Diese etwas zeitraubende Behandlung ist jedoch nicht unbedingt nötig, denn man kann das Bläuen des mit Salzsäure angesäuerten Niederschlages, nachdem er die vorgeschriebene Zeit gestanden hatte, auch sofort, selbst ohne auszuwaschen und zu filtrieren, in derselben Weise vornehmen, wie dies schon beim direkten Verfahren näher beschrieben wurde. Man muß sich dann aber zuvor durch Analyse von der Abwesenheit des Kupferoxyduls überzeugt haben. Hat man aber den Niederschlag einer nochmaligen Oxydation ausgesetzt, so muß er vor der Bläuung von neuem gleichmäßig mit Wasser verrührt werden, um eine ungleiche Färbung durch etwaige Knollenbildung zu vermeiden.

Man kann nun die Bläuung auf zweierlei Art vornehmen, je nachdem man starke oder schwächere Natronlauge verwenden will. Im ersteren Falle verfährt man genau, wie beim direkten Verfahren angegeben wurde, andernfalls ist jedoch das Verfahren gerade umgekehrt. Man mißt den in Wasser feinverteilten Niederschlag in

Kübeln ab, und verwendet auf 5 Kübel immer 11 gleichgroße Kübel Natronlauge 20° Bé, die man zuerst in den Bottich, in dem die Bläuung vorgenommen werden soll, gießt, um dann sofort das basische Kupferoxydchlorid in den angegebenen Mengenverhältnissen folgen zu lassen. Nach zweistündigem Umrühren läßt man das Ganze 24 bis 36 Stunden stehen. Dann wird ausgewaschen, filtriert, gepreßt und bei 35° C. getrocknet.

Da beide Verfahren dasselbe Ergebnis haben, so ist das erstere infolge seiner Einfachheit entschieden vorzuziehen.

Will man dem Bremerblau, zwecks Herstellung geringerer Sorten, Zusätze (Gips, gemahlenen Bimsstein, Infusorienerde usw.) machen, so hat dies in der bekannten Weise vor dem Filtrieren der gebläuten und ausgewaschenen Farbe zu geschehen. Reines Bremerblau ist in Säure leicht löslich.

2. Kalkblau. Bergblau. Neuwiederblau.

Obgleich diese Farben heute nur noch selten im Handel anzutreffen sind und demnach in kaum nennenswerten Mengen fabrikmäßig hergestellt werden, wollen wir doch der Vollständigkeit halber ihre Darstellung, wenn auch nur in gedrängter Form, einer Besprechung unterziehen.

Kalkblau, das heute durch die viel farbkräftigeren und ebenso echten Lacke aus Teerfarbstoffen ersetzt wird, gewann man früher nach verschiedenen Methoden, von denen die verbreitetste und zuverlässigste die folgende ist.

Auch bei dieser Methode dient der eisenfreie Kupfervitriol als Ausgangsmaterial und der Unterschied des Verfahrens gegenüber demjenigen zur Herstellung des Bremerblaues besteht nur darin, daß hier die Fällung an Stelle des Ätznatrons mit Ätzkalk reinster, d. h. weißester Sorte vorzunehmen ist. 125 kg Kupfervitriol werden in heißem Wasser gelöst und die Lösung soweit mit kaltem Wasser verdünnt, bis sie 5° Bé zeigt. Dann löscht man 30 kg reinen, frisch gebrannten Kalk zu einem mäßig dicken Brei und läßt diesen einige Tage unter öfterem Durcharbeiten stehen, damit eine vollständige Löschung aller Kalkteile erfolgen kann. Danach vermischt man mit mehr Wasser und schlägt die entstandene Kalkmilch durch ein feines Messingsieb, um die gröberen Beimischungen, Sand, Steinchen usw., zu entfernen. Die durchs Sieb gegangene Kalkflüssigkeit vermahlt man zur Erzielung einer vollkommen gleichmäßigen Konsistenz schließlich nochmals auf einem Naßgange oder einer gewöhnlichen Trichtermühle. Unterdessen hat man 13 kg Salmiak (Chlorammonium) in heißem Wasser gelöst und diese Lösung unter Umrühren der Kupfervitriollösung zugesetzt. Den Zweck des Chlorammoniumzusatzes werden wir später erklären. Mit diesen Vorbereitungen ist alles zur Fällung des Kalkblaues bereit. Diese wird in der Weise ausgeführt, daß man die nochmals mit Wasser verdünnte Kalkmilch

unter energischem Umrühren möglichst rasch in die Kupfervitriollösung gießt, worauf sich sofort die blaue Farbe bildet. Wenn der Niederschlag sich abgesetzt hat, so wird man bemerken, daß die Mutterlauge eine tief blaue Färbung und einen deutlichen Geruch nach Ammoniak (Salmiakgeist) zeigt. Beide verschwinden jedoch, wenn der Ansatz 2—3 Tage ruhig gestanden hat. Die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit ist dann ganz wasserhell geworden, ein Zeichen, daß die Reaktion beendigt und die Farbe fertig ist. Man wäscht nun in demselben Bottich 3—4mal mit reinem Wasser aus, filtriert, was im Gegensatz zum Bremerblau ziemlich langsam geht, preßt und trocknet bei 35° C.

Die Rolle, welche bei diesem Verfahren der Salmiak spielt, besteht darin, daß sich dieser mit dem Kalk in Chlorcalcium (salzsauren Kalk) und freies Ammoniak umsetzt. Ammoniak löst die geringsten Spuren von Kupfersalzen mit einer charakteristischen prachtvoll blauen Färbung (ammoniakalische Kupferflüssigkeit), die als analytischer Nachweis der Kupfersalze gilt. Es besteht nun die Ansicht, daß bei der Miterzeugung von Ammoniak während der Herstellung der blauen Kupferfarben bedeutend tiefere Färbung erzielt werden könnte. Dies ist jedoch keineswegs der Fall, denn wie die oben erwähnte Blaufärbung der ammoniakalischen Lösung von Kupfersalzen nur so lange besteht, als eben Ammoniak vorhanden ist, so verschwindet auch die mit Hilfe von Ammoniak erzielte Färbung der blauen Kupferfarben beim Austrocknen, weil die Ursache, das leichtflüchtige Ammoniak, dabei verdunstet. Wir haben oben gesehen, daß sich die zuerst über dem gefällten Kalkblau stehende, leuchtend blau gefärbte Flüssigkeit nach einigen Tagen vollständig entfärbt. Der Vorgang, welcher sich hierbei abspielt, ist nach dem vorher Gesagten ohne weiteres klar. Das Kupferoxydhydrat, das durch die Gegenwart des Ammoniaks in Lösung gehalten wird, fällt in dem Maße, wie das letztere verdunstet (beim offenen Stehen des Ansatzes) aus der Lösung wieder aus, wodurch natürlich die Entfärbung der Flüssigkeit eintritt. Der Zusatz von Salmiak scheint somit vollständig überflüssig zu sein und das erhaltene Produkt unnützerweise zu verteuern. Tatsächlich gelingt auch die Darstellung des Kalkblaus ohne Salmiak ebensogut, und die so gewonnene Farbe ist nicht minder farbkräftig.

Wenn Kalkblau, das gewöhnlich nur in Pulverform in den Handel gebracht wurde, als Handelsprodukt in Form von länglichen rechteckigen Stücken auftrat, so führte es die Bezeichnung **Neuwiederblau,** wodurch jedenfalls der Anschein erweckt werden sollte, als ob es sich dabei um ein anderes Produkt handle.

Das Kalkblau, welches, wie schon sein Name sagt, früher ausschließlich als Kalkfarbe verwendet wurde, ist ebenso, wie das Bremerblau, von sehr geringer Ausgiebigkeit und als Ölfarbe vollkommen unbrauchbar.

Bergblau. Das Bestreben, das natürlich vorkommende basisch kohlensaure Kupferoxyd, sogenanntes Bergblau, welches eine prachtvolle, leuchtend blaue Färbung besitzt, wegen seines seltenen Vorkommens aber sehr hoch im Preise stand, auf künstlichem Wege herzustellen, zeitigte eine Menge Verfahren, von denen jedoch nicht ein einziges zu dem gewünschten Ziele zu führen schien, denn tatsächlich ist bis zu dem heutigen Tage keine Kupferfarbe in den Handel gelangt, die die Zusammensetzung oder auch nur das feurige Aussehen des natürlichen Bergblaues aufweist. Von den vielen an die Öffentlichkeit gelangten Vorschriften sei in folgendem nur diejenige wiedergegeben, die wenn auch nicht gerade basisch kohlensaures Kupfer, so doch immerhin ein besonders feuriges Produkt liefert und daher, trotz ihrer Umständlichkeit, einige Beachtung verdient. Als Ausgangsmaterial wird bei diesem Verfahren Kupferchlorid, das man durch Einwirkung von Kupfervitriol auf Chlorcalcium erhält, in Verwendung genommen. 125 kg Kupfervitriol werden in 150 Liter heißem Wasser gelöst. Die Lösung zeigt eine Stärke von 35° Bé. Anderseits löst man 160 kg festes Chlorcalcium in 40 kg heißem Wasser auf und fällt mit dieser heißen Lösung, die 40° Bé zeigt, die Kupfersulfatlösung unter lebhaftem Umrühren. Es entsteht durch Umsetzen der beiden Salze Kupferchlorid und schwefelsaurer Kalk (Gips), der sich als fester Körper nach beendigtem Umrühren rasch zu Boden setzt. Nachdem die Kupferchloridlösung vom Gips durch Filtrieren getrennt und dieser einmal ausgewaschen ist, wobei das Waschwasser mit dem gesammelten Kupferchlorid vereinigt wurde, wird dieses in vier gleichgroße Bottiche von je ca. 400 Liter Inhalt gleichmäßig verteilt, um hier nunmehr mit Kalk behufs Herstellung von basischem Kupferoxydchlorid weiter behandelt zu werden. Zu diesem Zwecke löscht man 100 kg gebrannten Kalk mit der dreifachen Menge Wasser und bearbeitet den erhaltenen Kalkbrei genau in derselben Weise, wie bei Kalkblau bereits näher beschrieben worden ist. Befindet er sich in sehr fein verteiltem Zustande, so ist er zur Verwendung bereit. Man wägt davon vier Anteile von je 20 kg ab und fügt je eine zu den vier Anteilen der Kupferchloridlösung, wobei man kräftig umrührt. Nach einigem Stehen des entstandenen Niederschlags zieht man von der Mutterlauge eine Probe und prüft sie auf ihren etwaigen Gehalt an Kupfer (mit Ferrocyankalium). Hat man solches gefunden, so macht man einen weiteren Zusatz von Kalk, prüft wieder, und so fort, bis alles Kupferchlorid in basisches Kupferoxydchlorid übergeführt wurde. Neben dem letzteren bildet sich bei diesem Verfahren Chlorcalcium in Lösung, die man durch Abziehen und Filtrieren vom grünen Niederschlage trennt und nach entsprechendem Eindampfen auf 40° Bé wieder zu der eingangs beschriebenen Fällung des Kupfervitriols verwenden kann. Es ist nicht recht ersichtlich, weshalb Payen, dem wir diese Vorschrift verdanken, das gewonnene Kupferchlorid zwecks Fällung mit Kalk-

hydrat in vier Teile teilt, wodurch nur eine umständliche Verzögerung der Arbeit bedingt ist, denn man kann die Fällung ganz gut auf einmal vornehmen, ohne daß dadurch das Ergebnis ein anderes würde. Man verwendet eben nur 80 kg des Kalkbreies auf einmal, statt der vier Anteile zu je 20 kg und verfährt im übrigen genau ebenso wie mit dem Inhalte der obigen vier Bottiche nacheinander. Dadurch erleidet das ohnehin etwas langwierige Verfahren eine bedeutende Kürzung.

Das auf die genannte Weise erhaltene basische Kupferoxydchlorid muß nun in die blaue Verbindung übergeführt werden, was nach diesem Verfahren nur anteilweise geschehen kann. Zu diesem Zwecke ist es vor allem nötig, den Wassergehalt des grünen Schlammes in Prozenten zu kennen. Man wägt davon 100 g ab und trocknet ihn. Der Unterschied zwischen den Gewichtszahlen im nassen und im trockenen Zustande gibt den Wassergehalt des Teiges in Prozenten an. Dann wägt man von der Masse des Niederschlags soviel ab, daß der Trockengehalt dieser Menge nach den oben gefundenen Prozentzahlen 10 kg beträgt, verteilt diese Menge in einer Bütte möglichst gleichmäßig und fügt erst $1^1/_4$ kg obiger Kalkmilch zu, wobei man energisch umrührt. Dann läßt man sofort 1 Liter einer Pottaschelösung von 15° Bé folgen, rührt wieder rasch um und vermahlt schließlich die blaue Masse auf einer Trichtermühle, um eine gleichmäßige Färbung zu erzielen. Währenddessen hat man $^1/_2$ kg Kupfervitriol und getrennt davon $^1/_4$ kg Salmiak in je 4 Liter Wasser gelöst. Diese beiden Lösungen werden der Farbe, wenn sie durch die Mühle gegangen ist, gemischt zugesetzt. Endlich füllt man jeden einzelnen Anteil in eine passende große Flasche, die man 3—4 Tage, luftdicht verschlossen, unberührt stehen läßt. In derselben Weise verfährt man mit der ganzen vorrätigen Menge des grünen Schlammes.

Nach Verlauf von 4 Tagen öffnet man sämtliche Flaschen, gießt deren Inhalt in einen Bottich und wäscht das Ganze 3—4mal mit kaltem Wasser aus, filtriert, preßt und trocknet.

Bei näherer Betrachtung dieses Verfahrens scheint die Bläuung mittels Kalk und Pottasche auf der Wirkung des freiwerdenden Kalihydrats, wenigstens teilweise zu beruhen und der spätere Zusatz von Kupfervitriol nur den Zweck zu haben, einen etwaigen Überschuß an Kalkhydrat, der bei der mangelhaften Genauigkeit, mit welcher man bei dem stets unbekannten Gehalte an brauchbarem Kalkhydrat bei diesem Verfahren zu arbeiten gezwungen ist, leicht eintreten kann, durch Bildung von Kalkblau auszugleichen. Es läßt sich die Bläuung des grünen Niederschlages daher auch direkt mit starker Ätznatronlauge vornehmen, wie dies schon früher beim Bremerblau besprochen wurde. Tatsächlich erhält man in diesem Falle dasselbe Produkt, sowohl dem Aussehen, als auch der Zusammensetzung nach, denn weder der Zusatz von Pottasche, noch die ganz wertlose Wirkung des Sal-

miaks berechtigen nach der von Payen selbst gegebenen Vorschrift zu der Annahme, daß die erhaltene Farbe basisches Kupfercarbonat, also ein dem natürlichen Bergblau gleichkommendes Produkt sei. Immerhin ist es von sehr guter Färbung, und besonders die Gewinnung des basischen Kupferoxydchlorides wegen seiner Billigkeit (infolge der Wiedergewinnung eines Teils des Chlorcalciums) bemerkenswert.

Kurz erwähnt sei noch das sogenannte **Ölblau,** einfach Schwefelkupfer CuS, das eine sehr schön leuchtend blaue Farbe darstellt, aber sehr empfindlich ist und nur mit Leinölfirnis, der die Farbe schützend einhüllt, verarbeitet werden kann. Es wird dargestellt, indem man feine Kupferfeilspäne oder Drahtstückchen, die aber oxydfrei sein müssen, in siedenden Schwefel einträgt, bis fast kein überschüssiger Schwefel vorhanden, und die Umsetzung vollständig ist. Diese Verrichtung nimmt man in Glaskolben vor, welche nach beendigter Umsetzung und Abkühlung zerschlagen werden. Der so gewonnene Farbkuchen wird dann zur Entfernung der letzten Schwefelreste in Natronlauge ausgekocht. Bei richtiger Ausführung zeigt die ganze Masse durchweg eine reinblaue Farbe. Schwarze Stellen in der Masse entstehen, wenn zu viel Kupfer angewendet wurde.

Das einfach durch Fällen von Kupfervitriol mit Ätznatronlauge in kalter Lösung erhaltene Kupferoxydhydrat dient als Wasserfarbe ebenfalls in der Dekorationsmalerei.

Im allgemeinen haben aber die blauen Kupferfarben keine praktische Bedeutung mehr.

b) Blaue Cyaneisenfarben.

Berlinerblau, Pariserblau usw.

Die fabrikmäßige Herstellung dieser äußerst wichtigen Farbengruppe ist wegen der dazu nötigen, sehr umfangreichen Einrichtungen mehr und mehr Gegenstand besonderer Fabriken, oder doch wenigstens sehr großer Unternehmungen für allgemeine Farbenfabrikation geworden, denn diese Fabrikation erweist sich aus vielen Gründen nur lohnend, wenn man die Möglichkeit hat, mit großen Massen arbeiten zu können. Die ungemein feine Verteilung, in welcher die verschiedenen Niederschläge, wenn sie konkurrenzfähige Farben liefern sollen, erhalten werden müssen, erfordert sehr geräumige Bottiche; aus demselben Grunde gehen aber auch die fertigen Farben beim Auswaschen, das hier ohnehin öfter als bei jeder anderen Farbe wiederholt werden muß, äußerst schwer zu Boden, wodurch diese Behandlung oft auf Wochen hinaus verzögert wird. Anderseits wird dadurch aber auch das Filtrieren und selbst das Pressen der ausgewaschenen Produkte zu einer höchst langwierigen und zeitraubenden Arbeit.

Infolge des langwierigen Herstellungsprozesses ist es, um täglich

oder auch nur wöchentlich eine große Menge Farbe liefern zu können, erforderlich, eine umfangreiche Einrichtung, welche die gleichzeitige Bearbeitung mehrerer Ansätze nebeneinander gestattet, zu besitzen. Dies gilt besonders für das Auswaschen der Cyaneisenfarben, wozu man, falls der Absatz ein derartiger ist, daß er ein fortgesetztes und zusammenhängendes Arbeiten bedingt, die Anzahl der Auswaschbottiche entsprechend vermehren muß. Damit ist aber naturgemäß wieder eine bedeutende Vergrößerung des Arbeitsraumes verbunden. Zieht man noch in Betracht, daß die wichtigsten Rohmaterialien zu dieser Fabrikation ziemlich hoch im Preise stehen, so erklärt es sich, daß zur Aufrechterhaltung eines lohnenden derartigen Betriebes erhebliche Kapitalien nötig sind, ein Umstand, der das Bestehen besonderer Fabriken hinlänglich begründet.

Als Ausgangsmaterial für die fabrikmäßige Herstellung von Berlinerblau dient das gelbe Blutlaugensalz, Ferrocyankalium K_4FeCy_6. Die Farbe entsteht direkt, wenn wir eine Eisenoxydverbindung damit fällen. Die in der Berlinerblaufabrikation am meisten verwendeten Eisenoxydsalze sind das schwefelsaure Eisenoxyd (Ferrisulfat) $Fe_2(SO_4)_3$, und das Eisenchlorid (Ferrichlorid) Fe_2Cl_6, beides leicht lösliche Salze. Der chemische Vorgang bei dieser Fällung läßt sich durch die folgenden Gleichungen ausdrücken:

1. $3\,K_4FeCy_6 + 2\,Fe_2(SO_4)_3 = Fe_7Cy_{18} + 6\,K_2SO_4$
Ferrocyankalium   Ferrisulfat   Berlinerblau   Kaliumsulfat

oder

2. $3\,K_4FeCy_6 + 2\,Fe_2Cl_6 = Fe_7Cy_{18} + 12\,KCl$
Ferrocyankalium   Eisenchlorid   Berlinerblau   Chlorkalium

Das nach diesem Verfahren erhaltene Berlinerblau (Eisencyanür-Cyanid $3\,FeCy_2 + 4\,FeCy_3 = Fe_7Cy_{18}$) nennt man in der Praxis wohl auch das neutrale Berlinerblau.

Indirekt erhält man das Berlinerblau durch Fällen eines Eisenoxydulsalzes mit Ferrocyankalium und Oxydieren des entstandenen weißen Niederschlages von Ferro-ferrocyanür mittels irgend eines passenden Oxydationsmittels. Ob der Niederschlag, „Weißteig" genannt, wirklich Ferro-ferrocyanid ist, ist nicht unbestritten. Manche Forscher nehmen an, daß er eine Kaliumferro-ferrocyanidverbindung sei, und seine Zusammensetzung wechsle je nach der Reihenfolge des Zusammengebens der beiden Lösungen, deren Konzentration, der bei der Fällung eingehaltenen Temperatur und aus anderen Ursachen. Als lösliches Eisenoxydulsalz wird bei dieser Methode fast ausschließlich Eisenvitriol (Ferrosulfat $FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$), seltener Eisenchlorür (Ferrochlorid $FeCl_2$) verwendet. Den chemischen Prozeß kann man sich bei der Fällung nach folgenden Gleichungen vor sich gehend denken, wenn man an der Bildung des Ferro-ferrocyanid festhält:

1. $K_4FeCy_6 + 2\,FeSO_4 = Fe_2FeCy_6 + 2\,K_2SO_4$
Ferrocyankalium   Eisenvitriol   Ferro-ferrocyanür   Kaliumsulfat

oder

2. $K_4FeCy_6 + 2\,FeCl_2 = Fe_2FeCy_6 + 4\,KCl$

Ferrocyankalium Eisenchlorür Ferro-ferrocyanür Chlorkalium

Zum Oxydieren des weißen Niederschlages von Ferro-ferrocyanür $3\,(FeCy_2) = Fe_2FeCy_6$ können eine Menge oxydierender Körper dienen, jedoch verwendet man naturgemäß in der Praxis nur diejenigen, welche billig zu beschaffen sind und zugleich die lebhafteste Färbung ergeben. Von diesen sind die gebräuchlichsten:

1. Schwefelsäure und Salpetersäure;
2. Eisenoxydsulfat;
3. Eisenchlorid;
4. Chlor (Chlorkalk und Salzsäure), auch mittels Salzsäure und Salpetersäure (Königswasser);
5. Kaliumbichromat und Schwefelsäure;
6. Kaliumchlorat und Salzsäure.

Bemerkt sei, daß auch die auf elektrochemischem Wege gewonnene Überschwefelsäure ein brauchbares Oxydationsmittel sein dürfte, ebenso wie die überchlorsauren Salze. Nicht ausgeschlossen ist, daß auch der elektrische Strom direkt als Oxydationsmittel zu verwenden sein könnte.

Welches Oxydationsmittel man auch anwendet, immer beruht der stattfindende chemische Vorgang darauf, daß 3 Molekülen Fe_2FeCy_6 durch das Oxydationsmittel 2 Atome Eisen unter Bildung des betreffenden Eisenoxydulsalzes entzogen werden und als Oxydationsprodukt tiefindigoblau gefärbtes Eisencyanür-Cyanid (Berlinerblau) entsteht. Folgende Gleichungen veranschaulichen uns die Oxydationsvorgänge, wie sie sich bei den einzelnen der oben angegebenen Oxydationsmittel abwickeln:

1. Mit Schwefelsäure und Salpetersäure:

$3\,Fe_2FeCy_6 + 2\,H_2SO_4 + 4\,HNO_3$

Weißer Niederschlag Schwefelsäure Salpetersäure

$= Fe_7Cy_{18} + 2\,FeSO_4 + 4\,H_2O + 4\,NO_2$

Berlinerblau Ferrosulfat Wasser Salpetrige Säure

2. Mit Eisenoxydsulfat (Ferrisulfat):

$3\,Fe_2FeCy_6 + 2\,Fe_2(SO_4)_3 = Fe_7Cy_{18} + 6\,FeSO_4$

Ferrisulfat Berlinerblau Ferrosulfat, schwefelsaures Eisenoxydul

3. Mit Eisenchlorid:

$3\,Fe_2FeCy_6 + 2\,Fe_2Cl_6 = Fe_7Cy_{18} + 6\,FeCl_2$

Eisenchlorid Berlinerblau Eisenchlorür (Oxydulsalz)

4. Mit Chlor:

$3\,Fe_2FeCy_6 + 4\,Cl = Fe_7Cy_{18} + 2\,FeCl_2$

Chlor Berlinerblau Salzsaures Eisenoxydul (Eisenchlorür)

5. Mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure:

$$3\,Fe_2FeCy_6 + K_2Cr_2O_7 + 7\,H_2SO_4 = \underset{\text{Berlinerblau}}{Fe_7Cy_{18}} + \underset{\text{Ferrosulfat}}{2\,FeSO_4}$$

$$+ \underset{\text{saures schwefelsaures Kali}}{2\,KHSO_4} + \underset{\text{Chromisulfat}}{Cr_2(SO_4)_3} + 7\,H_2O$$

6. Mit Kaliumchlorat und Salzsäure:

$$3\,Fe_2FeCy_6 + \underset{\text{Kaliumchlorat}}{KClO_3} + \underset{\text{Salzsäure}}{6\,HCl} = \underset{\text{Berlinerblau}}{Fe_7Cy_{18}}$$

$$+ \underset{\text{Eisenchlorür}}{2\,FeCl_2} + \underset{\text{Chlor}}{Cl_2} + \underset{\text{Chlorkalium}}{KCl} + 3\,H_2O$$

Hier wird wahrscheinlich das entstehende Eisenchlorür im Entstehungszustande durch überschüssiges Chlor sofort in Eisenchlorid übergeführt. Das nach einer der hier angegebenen Methoden hergestellte Berlinerblau bezeichnen manche Fabrikanten, im Gegensatz zu dem früher erwähnten neutralen, als basisches Berlinerblau, mit welchem Rechte, mag hier unerörtert bleiben.

Es sei hier aufmerksam gemacht auf die Arbeiten von Laurenz Bock: Über Eisencyanfarben, Ztschr. f. ang. Chem. 1916 I. 166 und P. Woringer: Eisencyanfarben in Rose, Mineralfarben, S. 226[1].

Obgleich die direkte Fällung löslicher Eisenoxydsalze (Ferrisalze) mit gelbem Blutlaugensalz als der nächste und bequemste Weg zur fabrikmäßigen Herstellung der verschiedenen Abarten des Berlinerblaues erscheinen muß, so zieht man in der Praxis doch das viel umständlichere indirekte Verfahren, welches die Eisenoxydulsalze (Ferrosalze) als Ausgangsmaterial in Verwendung nimmt, bei weitem vor, denn die danach erzielten Produkte zeigen, trotzdem sie in der chemischen Zusammensetzung keineswegs von jenen verschieden sind, nicht nur reinere blaue Färbungen, sondern sie besitzen infolge einer bedeutend feineren Struktur auch viel mehr metallischen Glanz, der von den Verbrauchern als erste und vornehmste äußere Eigenschaft der reinen Berlinerblausorten ganz besonders geschätzt ist und deshalb von einem erstklassigen Produkte stets gefordert wird. Aus diesem Grunde sei dieses Verfahren als das weitaus wichtigere, zuerst beschrieben.

Indirekte Verfahren zur Herstellung des Berlinerblaues.

Die zuerst auszuführende Arbeit ist die Herstellung des weißen Niederschlages von Ferro-ferrocyanür, Fe_2FeCy_6, in tadelloser Reinheit, d. h. in möglichst unoxydiertem Zustande, da, wie die Erfahrung lehrt, sonst niemals ganz einwandsfreie Produkte erzielt werden können. Da das Ferro-ferrocyanür schon vom Sauerstoff der atmosphärischen Luft oxydiert wird, so ist es ziemlich schwierig, dieser

[1] Bertelsmann, Technologie der Cyanverbindungen, München 1906.

Bedingung gerecht zu werden, da es natürlich ganz unmöglich ist, den weißen Niederschlag bei seiner umständlichen Behandlung vollständig vor dem Einfluß der Luft zu schützen. Aus dem Umstande, daß das Ferro-ferrocyanür bei der leisesten Oxydation eine bläulichgrüne Färbung annimmt, kann gefolgert werden, daß es sich dann im völlig oxydfreiem Zustande befindet, wenn seine Färbung eine rein weiße ist. Man muß sich also bei seiner Herstellung bestreben, diese als äußerliches Merkmal dienende, rein weiße Farbe möglichst vollkommen zu erzielen. Dazu bedarf es in erster Linie der Verwendung völlig oxydfreier Ferrosalze. Anderseits wird aber auch das Fabrikationswasser dabei eine nicht unwesentliche Rolle spielen, denn es ist bekannt, daß gewöhnliches Fluß- oder Quellwasser eine gewisse Menge atmosphärischer Luft enthalten kann, die aber bei anhaltendem Kochen entweicht. Damit sind uns zwei wichtige Bedingungen zur Herstellung des Ferro-ferrocyanürs gegeben: reines Eisenoxydulsalz und kochendes, völlig luftfreies Wasser.

Wie schon bemerkt, kommt bei der Fabrikation des Berlinerblaues nach dem indirekten Verfahren vorzugsweise der technische Eisenvitriol in Verwendung. Der billige Preis, für welchen dieses Material käuflich ist, schließt Selbstherstellung aus. Der Eisenvitriol, welcher im reinen Zustande unterschiedlich große Kristalle von bläulichgrüner Farbe bildet, ist als Handelsware jedoch höchst selten in diesem Zustande zu treffen, sondern zeigt in den meisten Fällen gelblichgrüne Brocken oder Klumpen. Diese auffallende Abweichung von der normalen Färbung entsteht durch freies Eisenoxyd, das der Eisenvitriol des Handels stets eingeschlossen enthält, und das seine Kristalle schmutzig gelblichgrün erscheinen läßt. Bei der Auflösung in heißem Wasser scheidet sich nach längerem Stehen der Lösung das genannte Eisenoxyd in Form eines gelblichen Schlammes ab, geht aber wieder in grünes Ferrosulfat über, sobald man der Lösung eine entsprechende Menge Schwefelsäure zusetzt. Dieser Umstand ermöglicht die Herstellung einer völlig oxydfreien Ferrosulfatlösung.

Die Fällung der letzteren wird nun in gut eingerichteten Fabriken mit Hilfe folgender Gerätschaften vorgenommen. Vor allem benötigt man zweier gleich großer Bottiche von mindestens 1,2 m lichtem Durchmesser und 1,3—1,5 m lichter Höhe, aus 5—7 cm starkem, astfreiem Tannenholz gearbeitet, die zur Bereitung der Ferrosulfat- und Ferrocyankaliumlösung dienen. Diese beiden Bottiche werden so nebeneinander über dem eigentlichen Fällbottich aufgestellt, daß ihr Inhalt bequem und ohne Verlust in den letzteren abgelassen werden kann. Der Fällbottich muß demnach zum mindesten den Inhalt beider Lösungsbottiche fassen, zweckmäßiger wählt man ihn aber größer, um den weißen Niederschlag in möglichst feiner Verteilung zu erhalten. Man versieht den Fällbottich praktisch mit einem mechanischen Rührwerk.

Die beiden kleineren hochstehenden Bottiche werden zu je drei

Viertel ihres Inhaltes mit reinem Wasser beschickt und dieses durch Einleiten von direktem Dampfe zum Sieden erhitzt, in welchem Zustande man es ca. 15—20 Minuten erhält. Darauf löst man 90 kg Eisenvitriol und 100 kg Ferrocyankalium, ohne den Dampf abzustellen, in jedem der dazu bestimmten Bottiche unter fortgesetztem Rühren. Der Lösung des Ferrosulfates fügt man, aus den vorhin näher erklärten Gründen, noch $1/2$—$3/4$ kg Schwefelsäure zu. Dann läßt man beide Flüssigkeiten längere Zeit ruhig stehen, damit sich die den Salzen stets beigemischten mechanischenVerunreinigungen, wie Sand, Kohle, Holzteilchen usw. absetzen können. Der Fällbottich wird, falls es seine Abmessungen zulassen, über ein Viertel seines Inhaltes mit reinem Wasser gefüllt, das ebenfalls längere Zeit auf Siedetemperatur erhalten wird.

Sobald sich die Ferrosulfat- und Ferrocyankaliumlösung zur Genüge geklärt haben, läßt man die erstere so in den Fällbottich fließen, daß der Bodensatz aus dem Eisenvitriol zurückbleiben muß und setzt das Rührwerk in Bewegung. Dann läßt man unter Rühren die Ferrocyankaliumlösung in möglichst dünnem Strahle zufließen. Nachdem nach Zusammengebung der Lösungen noch etwa $1/4$ Stunde weiter gerührt wurde, darf man annehmen, daß die Bildung des Ferro-ferrocyanürs eine vollständige ist. Die Endtemperatur der Flüssigkeit im Fällbottich soll nicht weniger als 80° C. betragen, vorteilhafter ist es, wenn sie höher ist. Der entstandene Niederschlag, der, wenn alles in der beschriebenen Art ausgeführt wurde, von tadelloser Weiße ist, muß, bevor er oxydiert werden kann, wenn es sich um kleinere Partien handeln sollte, mindestens zweimal mit heißem Wasser ausgewaschen werden. Er wird zunächst völliger Ruhe überlassen, um sich möglichst gründlich abzusetzen. Das Auswaschen wird danach in der bekannten Weise vorgenommen, wobei man darauf zu achten hat, daß das zur Verwendung kommende Wasser 60—70° C. heiß ist.

Damit die nun folgende Oxydation des weißen Niederschlages eine möglichst energische und vollkommene, und dadurch die Färbung des gewonnenen Berlinerblaus eine recht tiefe sei, ist es erforderlich, daß der Niederschlag sich in Form eines möglichst steifen Breies befinde. Zu diesem Zwecke wird das Ferro-ferrocyanür entweder einfach in Körben filtriert, oder das überschüssige Wasser des Niederschlages abgedampft. Letztere Methode, obgleich bei weitem kostspieliger, ist der ersteren schon deshalb vorzuziehen, weil dabei eine vorzeitige Oxydation durch die Luft weniger zu befürchten ist. Am besten ist es jedoch, den dünnbreiigen Niederschlag partienweise in den mit einem Preßtuche ausgelegten Kasten einer größeren Holzpresse (Fig. 14) zu füllen, und hier das überflüssige Wasser zu entfernen. Diese Verrichtung nimmt zwar längere Zeit in Anspruch, wickelt sich aber immerhin noch bedeutend rascher ab als das Filtrieren, verursacht gegenüber dem Abdampfen sehr geringe Kosten

und schließt außerdem den Zutritt der Luft so ziemlich aus. Nach dem Abpressen muß der entstandene Teig eine solche Konsistenz besitzen, daß er sich mit einem flachen Stahlspachtel abheben läßt, ohne von dieser abzulaufen. Wenn man zu stark preßt, wird der Teig zähe, was zu vermeiden ist, weil er sich dann beim Oxydieren schwer gleichmäßig verrühren läßt, wodurch der glatte Verlauf der Oxydation nachteilig beeinflußt werden kann.

Die Oxydation geschieht, je nach der Eigenart der dabei verwendeten Oxydationsmittel, natürlich in sehr verschiedener Weise. Die älteste unvollkommenste Oxydationsmethode, die in der Einwirkung des Sauerstoffs der atmosphärischen Luft auf das teigförmige Ferro-ferrocyanür bestand, wird heutigentags nicht mehr angewendet, weshalb wir an dieser Stelle von deren Beschreibung Abstand nehmen. Ebenso scheint das Verfahren, den Teig mittels Schwefel- und Salpetersäure zu oxydieren, veraltet zu sein, wenigstens wird es heute nur noch wenig in den großen Berlinerblaufabriken gehandhabt. Es soll jedoch der Vollständigkeit wegen in folgendem näher besprochen werden.

1. Oxydation mittels Schwefelsäure und Salpetersäure.

Man verwendet auf 100 kg Blutlaugensalz und 90 kg Eisenvitriol 40 kg Schwefelsäure 66° Bé und 75 kg Salpetersäure 40° Bé.

Der nach den gegebenen Vorschriften behandelte Teig von Ferroferrocyanür wird in einen mäßig großen Bottich gebracht und hier möglichst gleichmäßig verrührt. Den Bottich stellt man im Freien oder doch wenigstens in einem sehr luftigen Raume auf; ein in ihm angebrachtes Dampfrohr gestattet das Erhitzen seines Inhaltes. Wenn der Teig durch das längere Umrühren eine gleichmäßige Konsistenz angenommen hat, fügt man die abgewogene Schwefelsäure hinzu und bereitet durch neuerliches Durcheinanderarbeiten ein einheitliches Gemisch. Diese Arbeit ist etwas schwierig, muß aber unbedingt aufs gründlichste vorgenommen werden. Hat man den gewünschten Zweck erreicht, so läßt man nunmehr, ohne mit dem Rühren aufzuhören, Dampf zuströmen, erst langsam, dann immer stärker, bis die Masse im Bottich eine Temperatur von 80—90° C. angenommen hat. Dies ist der geeignete Moment, die Salpetersäure rasch und möglichst mit einem Male zuzugießen. Da die Salpetersäure kalt ist, so erfährt natürlich der Inhalt des Bottichs eine Abkühlung. Man leitet also unter anhaltendem Rühren neuerdings Dampf ein, bis das Gemisch auf seine frühere Temperatur gebracht ist. Der Beginn der Reaktion macht sich zuerst durch die allmähliche Annahme einer indigoähnlichen Färbung und gleich darauf folgendes Aufschäumen der Masse erkenntlich, wobei schwache, gelblich gefärbte Dämpfe von Untersalpetersäure auftreten. Sobald diese Erscheinungen sich steigern, hört man mit dem Rühren auf, läßt aber

den Dampf weiter einströmen. Die Entwicklung der Untersalpetersäure, die nun in braunroten Dämpfen entweicht, wird dadurch immer heftiger und steigt in dem Maße, wie die Reaktion fortschreitet. Da die Untersalpetersäure sehr giftig ist, so hüte man sich, deren Dämpfe einzuatmen, eine Gefahr, die besonders dann für das Arbeitspersonal besteht, wenn in nicht genügend luftigen Räumen gearbeitet wird. Am zweckmäßigsten ist es im allgemeinen wohl, über den Oxydationsbottich eine dicht auf dessen Rand abschließende Haube anzubringen, welche die nitrosen Dämpfe durch ein weites, hoch über das Dach des Arbeitsraumes hinausragendes Abzugsrohr ins Freie entweichen läßt. Größere, passend gegen das Licht angebrachte, mit Glas ausgesetzte Schaulöcher gestatten die Beobachtung der Vorgänge im Bottich, und es gelingt auf diese Weise, ohne Gefährdung des Personals, den Herstellungsvorgang unter steter Kontrolle zu halten. Wenn die untersalpetersauren Dämpfe abnehmen, schließt man das Dampfzuleitungsventil, erhält durch vorsichtiges Umrühren den Inhalt des Bottichs in Bewegung und rührt so lange, bis keine Entwicklung von Untersalpetersäure mehr stattfindet, was die Beendigung der Reaktion andeutet. Dann erhitzt man zum Kochen.

Nachdem die Masse im Bottich, den man während dieser Zeit mit einem Deckel verschlossen hielt, 24 Stunden ruhig gestanden hat, kann man zum Auswaschen schreiten. Diese Behandlung ist die langwierigste bei allen Verfahren und sollte zur Beschleunigung in möglichst großen Bottichen vorgenommen werden. Das Auswaschen geschieht nur mit heißem Wasser und muß so oft wiederholt werden, bis Chlorbaryum im letzten Waschwasser keinen Niederschlag oder doch wenigstens nur eine schwache Trübung von Baryumsulfat hervorbringt. Je nach Größe der Auswaschbottiche kann ein 3 bis 4-maliger Wechsel der Waschwasser nötig sein. Nachdem das Blau filtriert ist, wird es in der gewöhnlichen Weise gepreßt, in schmale, 5 cm lange und 1½—2 cm dicke Stücke geschnitten und bei einer Temperatur von 60—70° C. getrocknet. Die dazu bestimmten Trockenräume müssen vollkommen staubfrei sein.

2. Oxydation mit Eisenoxydsulfat (Ferrisulfat).

Da das Ferrisulfat im Handel nicht käuflich zu haben ist, so muß man es sich selbst darstellen. Es gibt verschiedene Darstellungsmethoden, von denen wir an dieser Stelle nur zwei anführen wollen, weil sie sich für vorstehenden Zweck am besten eignen. Das erste Verfahren, das sich auf die Oxydation des Eisenvitriols zu Ferrisulfat durch Schwefelsäure und Salpetersäure gründet, ist das einfachere und bequemere, das zweite, welches in Auflösen von Eisenoxyd, Fe_2O_3 (Englischrot, Caput mortuum usw.), in Schwefelsäure besteht — das billigere.

1. Verfahren. In einem mäßig großen Bottich löst man 276 kg

technischen Eisenvitriol in 500—600 Liter kochendem Wasser auf und gibt 50 kg Schwefelsäure 66° Bé unter lebhaftem Umrühren des Ganzen in sehr dünnem Strahle zu, wobei man sehr vorsichtig zu Werke gehen muß, um durch das stete Aufspritzen der heißen Flüssigkeit nicht verletzt zu werden. Nach dem Zusatze der Schwefelsäure erfolgt unter Fortsetzung des Umrührens sofort die Zugabe der Salpetersäure (40° Bé), von welcher man so lange zusetzt, als noch ein Aufbrausen der Flüssigkeit im Bottich und die Entwicklung der bekannten braunroten Dämpfe von Untersalpetersäure stattfindet. Gegen letztere hat man sich natürlich in derselben Weise zu schützen, wie früher schon angegeben. Mit der Abnahme der Untersalpetersäure kann man die Reaktion als beendigt ansehen. Das Rühren setzt man noch einige Zeit fort. Das gebildete Ferrisulfat ist alsdann zum Gebrauche fertig. Ein etwaiger Überschuß der einen oder anderen Säure ist dabei nicht von Belang. Die Bildung des Ferrisulfates nach diesem Verfahren geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$\underset{\text{Eisenvitriol}}{2\,FeSO_4} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4} + \underset{\text{Salpetersäure}}{2\,HNO_3}$$
$$= \underset{\text{Ferrisulfat}}{Fe_2(SO_4)_3} + \underset{\text{Untersalp. Säure}}{2\,NO_2} + \underset{\text{Wasser}}{2\,H_2O}$$

2. Verfahren. Man teigt 140 kg rotes Eisenoxyd (reines Englischrot, Caput mortuum usw.) mit Wasser an, was am besten in einem gußeisernen Kessel geschehen kann, fügt 240 kg Schwefelsäure 66° Bé hinzu und mischt das Ganze mit einer eisernen Schaufel gut durcheinander. Nach kurzer Zeit erhitzt sich das Gemisch, wird weiß und erstarrt schließlich zu einer festen Masse, die man nach 24—36 Stunden zerkleinert und in einem anderen gußeisernen Kessel in 600—800 Teilen Wasser über direktem Feuer löst. Dabei bleibt gewöhnlich nur eine geringe Menge von Eisenoxyd ungelöst zurück. Man läßt die ungelösten Bestandteile absitzen und verwendet die klare Flüssigkeit. Den bei diesem Verfahren stattfindenden Vorgang erklärt uns folgende Gleichung:

$$\underset{\text{Rotes Eisenoxyd}}{Fe_2O_3} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{3\,H_2SO_4} = \underset{\text{Ferrisulfat}}{Fe_2(SO_4)_3} + \underset{\text{Wasser}}{3\,H_2O}$$

Die Lösungen des schwefelsauren Eisenoxydes dürfen nur im konzentrierten Zustande zur Verwendung kommen, da sie sich bei allzu großer Verdünnung mit Wasser, besonders bei höherer Temperatur, in basisches, hellgelbes, in Wasser unlösliches Eisensalz und freie Schwefelsäure zerlegen, wodurch beim Gebrauche Verluste an wirksamen Bestandteilen entstehen können.

Die Oxydation des Ferro-ferrocyanürs mit den löslichen Eisenoxydsalzen hat unter anderem den Vorteil, daß der weiße Niederschlag nicht in Teigform, also nicht filtriert oder abgepreßt zu sein braucht, sondern schon in der Konsistenz, wie er beim Auswaschen nach möglichst gründlicher Entfernung des Waschwassers erhalten wurde, in

Verwendung genommen werden kann. Man hat demnach weiter nichts zu tun, als den im Fällbottich verbleibenden Niederschlag durch einen direkten Dampfstrom zum Sieden zu erhitzen und so lange von der konzentrierten Ferrisulfatlösung zuzusetzen, als sich noch ein Tieferwerden der Färbung des entstehenden Berlinerblaus an herausgenommenen Proben durch Vergleich feststellen läßt. Die Reaktion ist als beendet anzusehen, wenn man im Filtrate einer entnommenen Probe überschüssiges Eisenoxydsulfat neben entstandenem Ferrosulfat nachweisen kann. Das Filtrat muß dann mit einer Ferrocyankaliumlösung einen dunkelblauen Niederschlag geben. Noch einfacher kann man die Prüfung so vornehmen, daß man mittels eines Glasstäbchens eine geringe Menge des Berlinerblaus auf weißes Filtrierpapier tupft. Zeigt sich nach einiger Zeit um den gebildeten Fleck ein gelblicher Rand, so rührt dieser von dem bereits überschüssigen Eisenoxydsulfat her. Ein größerer Überschuß des letzteren hat keinen Zweck und ist schon aus Gründen der Sparsamkeit zu unterlassen. Man läßt, nachdem man noch ca. 30 Minuten flott gerührt hat, das Gemisch durch 24 Stunden ruhig stehen, wäscht aus, preßt und trocknet unter denselben Bedingungen, wie vorher beschrieben.

3. Oxydation mit Eisenchlorid.

Ganz gleichartig verfährt man bei der Bläuung des Ferro-ferrocyanürs mittels Eisenchlorid, das man, wenn es nicht käuflich zu haben ist, durch Auflösen von Eisenoxyd in technischer Salzsäure 21° Bé selbst herstellt.

4. Oxydation mit Chlor.

Die unstreitig schönsten Berlinerblausorten erhält man durch Oxydation des Ferro-ferrocyanürs mit Chlor. Diese besitzen nicht nur einen intensiv indigoartigen Ton mit einem leichten Stich ins Rötliche, sondern sie zeigen auch den höchsten metallischen Kupferglanz, der beim Berlinerblau überhaupt erreicht werden kann. Da die direkte Erzeugung des Chlors und das Einleiten dieses giftigen Gases in die den Niederschlag enthaltende Flüssigkeit wegen der dabei nötigen kostspieligen Apparate etwas teuer zu stehen kommt, so wird dieses Verfahren wohl nur vereinzelt ausgeübt, und man bedient sich viel allgemeiner solcher Materialien, die bei gegenseitiger Einwirkung unter geeigneten Bedingungen freies Chlor liefern, welches im Entstehungszustande oxydierend auf das Ferroferrocyanür wirkt. Zu diesen Körpern gehören Chlorkalk und technische Salzsäure, Salpetersäure und Salzsäure (Königswasser), Kaliumchlorat und Salzsäure usw., deren zweckmäßige Anwendung wir in folgendem näher besprechen wollen.

Bei der kräftigen Wirkungsweise des Chlors ist es nicht nötig, den Weißteig zu filtrieren oder zu pressen, sondern es genügt voll-

kommen, wenn man ihn möglichst dicht absetzen läßt und das Waschwasser so gründlich, als dies angeht, abhebert. Bei der Verwendung von Chlorkalk und Salzsäure teigt man den ersteren mit Wasser an und läßt den ziemlich dünnflüssigen Brei eine Trichtermühle passieren, um eine gleichmäßige Konsistenz des Teiges zu erzielen, verrührt ihn dann in einem festen Petrolfasse mit viel heißem Wasser und läßt das Gemisch mindestens 36—48 Stunden ruhig stehen. Man erhält nach dieser Zeit eine grünlichgelb gefärbte Brühe, die man von dem zu Boden gegangenen Kalk möglichst vollständig abhebert, während man den Bodensatz als wertlos entfernt. Man versetzt dann den weißen Niederschlag mit einer größeren Menge Salzsäure und fügt so lange von der Chlorflüssigkeit unter Umrühren hinzu, bis ein deutlicher Geruch von freiem Chlor auftritt. Die Bläuung geht schon im kalten Zustande vor sich, verläuft aber viel lebhafter, wenn man den Inhalt des Bottichs mittels Dampf auf 40—50° C. erwärmt. Durch zeitweilige Entnahme von Proben überzeugt man sich von dem Fortschreiten der Reaktion. Ist die Farbe durch die zugegebene Salzsäuremenge nicht tief genug ausgefallen, so macht man einen neuerlichen Zusatz davon und läßt die entsprechende Menge Chlorkalkflüssigkeit folgen usw., bis man glaubt, das schönstmögliche Blau erzielt zu haben. Die Farbe wird dann schließlich in der bekannten Weise ausgewaschen und im übrigen behandelt, wie alle anderen Berlinerblausorten.

Genau in derselben Weise geschieht die Oxydation des Weißteiges mit Königswasser[1]; es werden auch hier um so günstigere Ergebnisse erzielt, je stärker die Konsistenz des Ferro-ferrocyanürs gehalten wird. Der weiße Niederschlag ist also vor der Oxydation mit Königswasser zu filtrieren, oder in der früher beschriebenen Art abzupressen. Man verwendet dann ein Säuregemisch von 3 Teilen Salzsäure 21° Bé und 1 Teil Salpetersäure 40° Bé, das man bei einer Temperatur von 50° C. auf den Weißteig einwirken läßt. Nach der beendigten Oxydation wäscht man das fertige Blau so lange mit heißem Wasser aus, bis das letzte Waschwasser als vollkommen säurefrei erkannt wurde.

Sehr schöne rotstichige Berlinerblausorten, die außerdem noch sehr lebhaften Kupferglanz zeigen, erhält man durch Oxydation des dünnflüssigen Weißteiges mit Kaliumchlorat und Salzsäure. Man verwendet auf 100 kg Ferrocyankalium ca. 6—7 kg Kaliumchlorat und 50 kg Salzsäure von 1,150 spezifischen Gewichts. Auch hier tritt die Oxydation sofort ein, kann aber erst als vollkommen angesehen werden, wenn das Gemisch mindestens 20 Minuten anhaltend gekocht wurde. Man fügt zuerst die abgewogene Menge Salzsäure zum weißen Niederschlag, erhitzt zum Kochen, erhält 10—15 Minuten auf dieser Temperatur, läßt wieder auf ca. 50° C. abkühlen und dann

[1] Das Verfahren wird heute nicht mehr in der Praxis angewandt.

die warme Kaliumchloratlösung (10:100 Wasser) sofort folgen, wobei man kräftig und anhaltend umrührt. Das Rühren setzt man zweckmäßig auch noch nach erfolgter Oxydation einige Stunden lang fort. Nachdem das Gemisch 24—36 Stunden ruhig gestanden hatte, wäscht man aus, filtriert, preßt und trocknet.

5. Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure. Dieses Verfahren ist wegen seiner Einfachheit und vollständigen Gefahrlosigkeit besonders dann zu empfehlen, wenn es sich darum handelt, kleinere Mengen von Berlinerblau zum eigenen Gebrauch herzustellen. Man fügt zuerst die vorgeschriebene Menge Schwefelsäure zum Weißteig, erhitzt zum Sieden, läßt wieder auf 54° C. abkühlen und gießt dann langsam eine heiße Lösung von Kaliumbichromat unter fortgesetztem Umrühren hinzu. Die aus 90 Teilen Eisenvitriol und 100 Teilen Ferrocyankalium gewonnene Ferroferrocyanürmenge erfordert zur vollständigen Oxydation ungefähr 18—20 Teile Kaliumbichromat und 48 Teile konzentrierte Schwefelsäure 66° Bé. Nach 24stündigem Stehen des Oxydationsproduktes wäscht man aus, filtriert, preßt und trocknet.

Das Berlinerblau hat unter allen Umständen, auf welche Weise die Oxydation auch bewirkt sein möge, immer die gleiche Zusammensetzung, und es wird von manchen Fachleuten behauptet, daß — wenn Raum und Zeit genügend zur Verfügung stehen, aus dem Weißteige durch Oxydation mittels des Sauerstoffs der atmosphärischen Luft genau so befriedigende Resultate erzielt werden können, als durch die künstliche Oxydation. Zu letzterem Zwecke soll der Weißteig in dünnen Schichten auf Bretter gestrichen und der Luft ausgesetzt werden, bis er — was durch Anfeuchten und Umstechen der Masse unterstützt wird — durch und durch die tiefblaue Farbe angenommen hat, d. h. vollständig oxydiert ist. Für die Praxis kann diese Methode aus mancherlei Gründen natürlich nicht in Betracht kommen.

Die im Handel vorkommenden hellen Berlinerblausorten führen den Namen Stahlblau oder Milori und finden ihre hauptsächlichste Anwendung zur Herstellung grüner Mischfarben, besonders der sogenannten Zinkgrüne, einem Gemisch aus chemisch reinem Zinkgelb, Schwerspat und Stahlblau. Über die fabrikmäßige Darstellung der Stahlblaue sind nur wenige zuverlässige Angaben in die Öffentlichkeit gedrungen, und ist diese Fabrikation noch eine der wenigen Methoden, welche von den betreffenden Fabriken geheim gehalten werden konnten. Es sind somit nur einzelne größere Farbenfabriken, welche Stahlblau in besonders vorzüglicher Qualität und großer Schönheit fabrikmäßig herstellen. Es wäre unrichtig, anzunehmen, daß die Stahlblaue durch geringere Mengen der Oxydationsmittel, also durch eine unvollkommene Oxydation des Weißteiges erhalten werden könnten, denn alle so gewonnenen Produkte, ob-

gleich sie natürlich viel heller als die eigentlichen Berlinerblaue ausfallen müssen, zeigen eine bläulich-grünliche Nüance, während die tadellosen Stahlblausorten mit einem auffallenden Stich ins Rötliche behaftet sind, der von den Verbrauchern sehr geschätzt ist. Nach folgender Vorschrift erhält man ein schönes rotstichiges Stahlblau in heller und dunklerer Tönung, wie sie im Handel gewöhnlich angetroffen werden.

Als Ausgangsmaterial dient hierbei Eisenchlorür, das man sich durch Auflösen von Eisendrehspänen in technischer Salzsäure selbst darstellen kann, wenn man nicht vorzieht, die betreffende Handelsware zu verwenden. Zur Darstellung des dunkleren Stahlblaues löst man 100 kg Ferrocyankalium in der 12fachen Menge heißen Wassers, fügt dieser Lösung 25 kg Salzsäure von 21° Bé zu und erhitzt durch Einleiten direkten Dampfes zum Sieden. Während man nun 1½ Stunde lang auf dieser Temperatur erhält, löst man anderseits 65 kg Eisenchlorür ($FeCl_2$) in der 10fachen Menge kochenden Wassers und fällt damit die siedende Ferrocyankaliumlösung, wobei man die Flüssigkeit auch noch nach der Fällung durch energisches Umrühren in fortgesetzter Bewegung erhalten muß. Nachdem sich der weiße Niederschlag von Ferro-ferrocyanür genügend abgesetzt hat, was innerhalb 2—3 Tagen geschehen ist, zieht man die wasserhelle Mutterlauge möglichst vollständig ab und schreitet dann sofort zur Oxydation des Weißteiges mittels Kaliumchlorat und Salzsäure. Das geschieht in der Weise, daß man zunächst den Weißteig 2 Stunden mit der Salzsäure, wovon man reichlich 50 kg auf obige Menge Ferrocyankalium benötigt, kocht, dann die Flüssigkeit wieder auf 50° C. abkühlen läßt und nun die Kaliumchloratlösung zufügt. Danach wäscht man mit kaltem, weichem Wasser aus, bis das letzte Waschwasser als vollkommen neutral befunden wird.

Die hellere Tönung erhält man mit denselben Mengenverhältnissen der Rohmaterialien dadurch, daß man in zwei über dem Fällbottich nebeneinander aufgestellten kleineren Bottichen Ferrocyankalium und Salzsäure und Eisenchlorür jedes für sich in kochendem Wasser auflöst und die beiden Lösungen gleichzeitig in den Arbeitsbottich, der zur Hälfte seines Inhaltes mit kochendem Wasser gefüllt ist, unter lebhaftem Umrühren laufen läßt. Die vereinigten Lösungen werden unter Umrühren 30 Minuten gekocht. Die übrige Behandlung des Weißteiges ist dieselbe, wie vorher angegeben.

Nach einer anderen Vorschrift werden in einem etwa 9000 Liter fassenden Bottich 400 kg Eisenchlorür (35° Bé) mit 500 Liter Wasser verdünnt und auf 45° C. erwärmt. Anderseits löst man 300 kg Ferrocyankalium in vier Anteilen zu je 75 kg in je 500 Liter Wasser auf und läßt die Lösungen ebenfalls bis auf 45° C. abkühlen, worauf man sie unter Umrühren (mit einem mechanischen Rührwerke) mit der Eisenchlorürlösung vereinigt. Nach 2—3 Tagen wird die überstehende klare Flüssigkeit abgezogen, der Weißteig mit 140 kg Salz-

säure von 21° Bé versetzt, und das Gemisch 30 Minuten lang unter Umrühren gekocht. Man oxydiert dann mit 18 kg Kaliumchlorat, die man in 300 Liter kochendem Wasser gelöst hatte.

Eine etwas hellere Sorte wird mit denselben Materialien und den gleichen Gewichtsmengen erhalten, wenn der abgestandene Weißteig nach der Zugabe der Salzsäure 4—5 Stunden ohne Unterbrechung gekocht wird.

Die beiden erzielten Stahlblausorten sind von sehr lebhafter zarter Färbung, der ein ausgeprägter Stich ins Rötliche eigen ist. Die in längliche Stückchen geschnittene Farbe ist sehr leicht und weich.

Es ist ungemein schwierig, schöne Stahlblaufärbungen bei kleinen Ansätzen immer gleichmäßig zu erzielen, und es ist daher kleineren Betrieben gar nicht zu raten, diese Fabrikation, wenn sie sich ständige Unannehmlichkeiten ersparen wollen, aufzunehmen. Die Unsicherheit im Ausfalle der Färbungen besteht zwar auch in den Großbetrieben, sie läßt sich aber hier leicht ausgleichen, weil täglich 3—5 Ansätze vorgenommen werden und man es infolgedessen in der Hand hat, die gleich ausfallenden Ansätze in einem Bottich immer zu vereinigen und auf diese Weise Stahlblau hell, mittel und dunkel nebeneinander herzustellen. Allerdings ist es in sehr gut und modern eingerichteten Großbetrieben unter sehr erfahrener Leitung heute auch möglich, die Färbungen der einzelnen Sorten Stahlblau fast immer genau zu treffen, doch spielen dann hier Umstände und Voraussetzungen mit, die kleineren Betrieben meist vollständig fehlen.

Die Grundlage für die Herstellung des Stahlblaues in den Großbetrieben bildet die alte Erfahrung, daß das Berlinerblau um so heller und voluminöser erhalten werden kann, je länger man den weißen Niederschlag mit Salz- oder Schwefelsäure kocht. Die den weißen Niederschlag enthaltende Flüssigkeit wird hier zumeist nicht einmal abgezapft, sondern die gewählte Säure direkt zugegeben, nachdem man den weißen Niederschlag nach seiner Zusammensetzung eine bestimmte Zeit verrührt hat. Gewöhnlich läßt man, wenn der Ansatz die vorgeschriebene Zeit mit der Säure gekocht hat, die Masse in einen besonderen Oxydationsbottich ab, der so groß gewählt ist, daß er mehrere Ansätze gleichzeitig aufnehmen kann. Die Oxydation selbst erfolgt stets bei 50—54° C. mit einer heißen Lösung von Kaliumchlorat. Je nachdem man zum Kochen des weißen Niederschlages Schwefelsäure oder Salzsäure wählt und in einzelnen Fällen die Kochzeit auf 2—12 Stunden ausdehnt, erhält man dunklere, mittlere, helle und sehr helle Färbungen des Stahlblaues. Allerdings spielt dabei auch die Menge der Säure eine wesentliche Rolle.

Die Erzielung eines schönen Stahlblaues im Laboratorium gelingt nur in den seltensten Fällen. Die Versuche werden daher am besten gleich im Großen vorgenommen, obgleich dies natürlich ziemlich kostspielig ist.

Die Verfasser haben zahlreiche Stahlblausorten untersucht, die sowohl schwefelsauren Baryt als auch reichliche Mengen von Tonerdehydrat enthielten. Ersterer ist sicher durch Nachfällen der Mutterlaugen, die in der Hauptsache aus Kaliumsulfat bestehen, mit Chlorbaryum entstanden, während das Tonerdehydrat den betreffenden Stahlblausorten wahrscheinlich in Teigform zugemischt wurde.

Wenn man Eisenoxydulsulfat (Eisenvitriol) mit rotem Blutlaugensalz, Ferricyankalium K_3FeCy_6, in geeignetem Verhältnis fällt, so erhält man einen dunkelblauen Niederschlag, der im ausgewaschenen und getrockneten Zustande früher ebenfalls als Farbe unter der Bezeichnung Turnbullsblau in den Handel gebracht wurde, heute aber kaum mehr zu finden ist. Während man früher der Ansicht war, daß dieser Farbstoff eine Verbindung von Berlinerblau abweichender Zusammensetzung sei (Fe_5Cy_{12}), nimmt man heute an, daß er nichts anderes als reines Berlinerblau ist, das neben freiem Ferrocyankalium wahrscheinlich nach folgender Gleichung entsteht:

$$\underset{\text{Ferricyankalium}}{4\,K_3FeCy_6} + \underset{\text{Ferrosulfat}}{4\,FeSO_4} = \underset{\text{Berlinerblau}}{Fe_7Cy_{18}} + \underset{\text{Ferrocyankalium}}{K_4FeCy_6} + \underset{\text{Kaliumsulfat}}{4\,K_2SO_4}$$

Turnbullsblau steht, obgleich es früher zu bedeutend höherem Preise verkauft wurde, dem Berlinerblau, sowohl was Aussehen als Güte betrifft, in vieler Hinsicht bei weitem nach, ein Umstand, der das gänzliche Verschwinden dieser Körperfarbe, wenigstens auf dem deutschen Markte, zur Genüge erklärt.

Es muß als ein erfreuliches Zeichen des Fortschrittes in der Farbenfabrikation gedeutet werden, daß die zahllosen minderwertigen Berlinerblausorten, die vor nicht allzu langer Zeit unter den verschiedensten Namen, wie Mineralblau, Hamburgerblau, Fingerhutblau, Neublau, Erlangerblau usw. in den Handel gebracht wurden, und die ihr Dasein nur einer mangelhaften und höchst unvollkommenen Herstellungsmethode verdankten, heutigentags keine Beachtung mehr finden und deshalb mit Recht allmählich in Vergessenheit geraten. Die Darstellungsweise der genannten Farben gründete sich hauptsächlich auf die Verwendung unreiner Blutlaugensalzlösungen, die neben reinem Ferrocyankalium noch wechselnde Mengen von kohlensaurem Kalium enthielten, welches man durch Fällen mit Alaunerde, Magnesiumsalzen, Zinksulfat usw. nutzbar zu machen suchte. Zu diesem Zwecke mischte man bei der Erzeugung des Ferro-ferrocyanürs den zum Fällen bestimmten Eisenvitriol mit obigen Körpern, die dann ihrerseits mit dem überschüssigen Kaliumcarbonat weiße, dem Berlinerblau mechanisch beigemischte Niederschläge bildeten. Die Oxydation des Ferro-ferrocyanürs wurde dann einfach unter dem Einflusse der atmosphärischen Luft vorgenommen.

Gegenwärtig macht man dem reinen Berlinerblau zur Erzielung billigerer Sorten weniger kostspielige Zusätze, die aber trotzdem noch weit schönere und hinsichtlich ihrer Güte technisch viel brauchbarere Produkte liefern, als es die früheren, schon in ihrem äußeren Ansehen höchst unscheinbaren Berlinerblausorten obiger Bezeichnungen infolge ihrer mangelhaften Herstellungsweise sein konnten. Solche Zusätze sind vorzugsweise Stärke, Leichtspat, Schwerspat, rohe und gebrannte Tone usw., die dem ausgewaschenen und filtrierten Berlinerblauteige in wechselnden Mengen, je nach der beabsichtigten Preislage der herzustellenden Sorte, trocken oder mit Wasser angeteigt, beigemischt und schließlich zur Erzielung eines einheitlichen Gemisches mit der Berlinerblaupaste auf einer Farbenreibemaschine (Trichtermühle) wiederholt innig verrieben werden.

Das Berlinerblau wurde im Jahre 1704 von Diesbach und Dippel in Berlin entdeckt, führt also mit Unrecht in Deutschland die Bezeichnung „Pariserblau", auf welche die Franzosen übrigens nicht einmal Anspruch machen, denn diese selbst nennen es viel richtiger „Bleu de Berlin" oder „Bleu de Prusse".

Direktes Verfahren zur Herstellung von Berlinerblau.

Wie erwähnt, werden mit Hilfe direkter Fällung von löslichen Eisenoxydsalzen mittels Ferrocyankalium nur einige wenige Berlinerblausorten hergestellt, die sich jedoch, was die Lebhaftigkeit ihres Aussehens anbelangt, in keiner Hinsicht mit den nach dem indirekten Verfahren gewonnenen Produkten messen können. Besonders auffallend ist der Unterschied in Bezug auf den charakteristischen metallischen Kupferglanz, den die letzteren in hervorragendem Maße zeigen, während erstere ihn zum Teil vollständig entbehren, obgleich ihre Färbung im allgemeinen tiefer genannt werden muß. Die Farbe spielt in feuchtem Zustande mehr ins Violette, verliert aber diesen an und für sich keineswegs unschönen Ton beim Trocknen vollständig und geht in ein sehr tiefes Dunkelblau von wenig Feuer über, eine Eigenschaft, welche die genannten Erzeugnisse auch dann nicht verlieren, wenn sie aus sehr verdünnten Lösungen gefällt werden.

Die bei der fabrikmäßigen Herstellung dieser sogenannten neutralen Berlinerblaue vorzugsweise zur Verwendung kommenden Eisenoxydsalze beschränken sich wohl nur auf Ferrisulfat $Fe_2(SO_4)_3$ und Eisenchlorid Fe_2Cl_6. Der Umstand, daß sich beide Salze im stark verdünnten Zustande oder bei höherer Temperatur leicht zersetzen, bedingt ihre Anwendung in sehr konzentrierter Form, woraus sich die Bildung sehr voluminöser Niederschläge und damit das Fehlen des kupferigen Metallglanzes genügend zu erklären scheint. Man erzielt anscheinend mit Eisenchlorid verhältnismäßig lebhafter gefärbte Niederschläge als mit Ferrisulfat, jedoch enthalten die letzteren in beiden Fällen überschüssiges Ferrocyankalium, das durch

Auswaschen nicht entfernt werden kann. Die folgende Vorschrift gibt gute Erzeugnisse.

50 kg Eisenchlorid werden in einem über dem eigentlichen Fällbottich aufgestellten kleineren Bottich in 200 Liter heißem Wasser (60° C.) gelöst. Zugleich bringt man in einem daneben stehenden, gleichgroßen Bottich 50 kg Ferrocyankalium in 500 Liter Wasser durch Kochen zur Lösung und fügt 10—15 kg Salzsäure 21° Bé unter lebhaftem Umrühren zu. Man füllt den Fällbottich, zur Hälfte mit Wasser und erhitzt es durch Einleiten eines direkten Dampfstromes auf 60 bis 70° C. Ist diese Temperatur erreicht, so läßt man gleichzeitig die bereitstehende Eisenchlorid- und Ferrocyankaliumlösung in den Fällbottich laufen, wobei man fortgesetzt sehr kräftig umrührt. Das Umrühren setzt man auch dann noch ohne Unterbrechung 20—30 Minuten fort, wenn der letzte Rest der Ferrocyankaliumlösung zugeflossen ist. Dann läßt man absitzen, wäscht 4—5mal mit heißem Wasser aus, filtriert, preßt und trocknet in der schon bekannten Weise.

Die neutralen Berlinerblaue können mit denselben Zusätzen versehen werden, wie die nach dem indirekten Verfahren gewonnenen.

Als Ausgangsmaterial für die Berlinerblaufabrikation dient auch die ausgebrauchte Reinigungsmasse, wie sie in den Gasanstalten zur Reinigung der gasförmigen Destillationsprodukte der Steinkohle dient. Die zu diesem Zwecke verwendete Masse besteht aus Sägespänen, welche mit Kalk und Eisenoxydulsulfat, oder nur mit Eisen (Raseneisenerz) gemischt sind, und ihre Bestimmung ist, die gasförmigen ammoniak-, schwefel- und cyanhaltigen Verbindungen aus dem Gase zu entfernen.

Um aus solcher ausgebrauchten Reinigungsmasse Ferrocyankalium zu gewinnen, entfernt man zuerst die Ammoniakverbindungen durch Auslaugen mit Wasser und den Schwefel mit Schwefelkohlenstoff. Man mischt dann mit Ätzkalk, um die unlöslichen Ferrocyanverbindungen aufzuschließen, und erwärmt die trockene Mischung unter Umrühren auf 80—100° C., wobei noch Ammoniak aus unlöslicher Verbindung entweicht. Aus der so behandelten Masse laugt man sodann mit Wasser Ferrocyancalcium aus, dampft die Lösungen unter Zusatz von Chlorkalium ein, und gewinnt so Calciumferrocyankalium, CaK_2FeCy_6. Das abgeschiedene Doppelcyanür wird durch Kochen mit Kaliumcarbonat in Blutlaugensalz übergeführt.

Wenn man die erwähnten Ferrocyancalciumlaugen in der bekannten Weise mit Eisenoxydulsalzen fällt und den Niederschlag oxydiert, so kann man indirekt Berlinerblau daraus gewinnen.

Der Gehalt an Cyan bestimmt im wesentlichen den Wert der ausgebrauchten Gasreinigungsmasse, welche ein gesuchtes Abfallprodukt bildet. Man vergleiche hierzu den Aufsatz: „Fortschritte in der Fabrikation von Berlinerblau". Farben-Ztg. 1914 15, S. 548.

Diese Berlinerblausorten dienen für graphische Farben aller Art, Rouleaux-, Tapeten-, Wachstuch-, Buntpapier-, Velvetfabrikation; zur Herstellung tiefschwarzer Leder- und Emaillelacke, von Pastell- und Farbstiften, Künstler- und Anstrichfarben.

Wasserlösliches Berlinerblau.

Zur Darstellung wasserlöslichen Berlinerblaues gibt Brücke die folgende Vorschrift: Eine Lösung, die im Liter 217 g Ferrocyankalium enthält, wird mit dem doppelten Volumen einer kalt gesättigten Glaubersalzlösung gemischt; eine zweite Mischung wird aus der gleichen Glaubersalzlösung mit einer Lösung, welche 100 g festes Eisenchlorid im Liter enthält, hergestellt. Ein Volumen der letzten Lösung setzt man unter Rühren zu der gleichen Menge der ersteren Lösung, läßt den Niederschlag absetzen, filtriert und wäscht aus, bis das Waschwasser blau gefärbt abläuft. Die Farbe wird dann bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

Die Eigenschaft der Oxalsäure, das Berlinerblau in einem gewissen Verhältnisse zu lösen, gibt uns ein weiteres Mittel an die Hand, diese an und für sich in Wasser vollkommen unlösliche Farbe in eine solche Form überzuführen, daß sie sich ohne Schwierigkeit auch in trockenem Zustande in reinem, kalkfreiem Wasser in jedem Verhältnis löst. Man verfährt dabei folgendermaßen: Reines teigförmiges Berlinerblau wird mit kristallisierter Oxalsäure im Verhältnis 10 (auf trockenes Berlinerblau berechnet) zu 1 (Oxalsäure) innig vermischt. Nach längerem Stehen wird das Gemisch ziemlich dünnflüssig. Man rührt es nochmals gut durch und läßt es dann durch eine gewöhnliche Farbenreibemaschine (Trichtermühle) laufen, oder man verrührt es längere Zeit in einem mit einem Saturnrührwerk ausgestatteten Bottich, wodurch die Lösung eine vollständige wird. Den dünnen Brei bringt man dann in einen mäßig großen Bottich und übergießt ihn hier unter flottem Rühren mit heißem Wasser. Man erhält dadurch eine lebhaft blaugefärbte, tintenartige Flüssigkeit, die man nun behufs Abscheidens des löslichen Berlinerblaues mit einer nicht sehr konzentrierten Glaubersalzlösung unter Umrühren versetzt. Auf diese Weise fällt sämtliches Berlinerblau wieder in Gestalt eines voluminösen, käsigen Niederschlages aus, ohne daß dabei seine Fähigkeit, sich in Wasser zu lösen, verloren ginge. Die Löslichkeit wird nur durch die Gegenwart des Glaubersalzes einstweilen aufgehoben, tritt aber nach der Entfernung des letzteren wieder ein. Man läßt den Niederschlag gründlich zu Boden gehen, hebert danach die überstehende wasserhelle Flüssigkeit möglichst vollständig ab und bringt den dunkelblauen Teig auf ein Filter, wo man ihn erst gut abtropfen läßt und dann so lange mit reinem kaltem Wasser wäscht, bis das Waschwasser anfängt sich blau zu färben, ein Zeichen, daß alles Glaubersalz entfernt ist und die Löslichkeit des Berlinerblaues in reinem Wasser wieder beginnt. Man preßt

dann ab, schneidet in schmale, längliche Stückchen und trocknet bei nicht sehr hoher Temperatur (40—50° C.).

Nach anderen Vorschriften soll das Berlinerblau zunächst 1 bis 2 Tage mit Salzsäure oder konzentrierter Schwefelsäure behandelt, ausgewaschen, getrocknet und dann erst in Oxalsäure gelöst werden; eine haltbare Lösung wird erzielt, indem man 8 Teile mit Schwefelsäure behandeltes Berlinerblau mit 1 Oxalsäure in 256 Teilen Wasser löst.

Wenn man Eisenchloridlösung in eine Lösung von überschüssigem gelbem Blutlaugensalz gibt, oder aber umgekehrt eine Eisenoxydulsalzlösung in überschüssiges rotes Blutlaugensalz, so entsteht ebenfalls ein tiefblauer Niederschlag, der etwa nach der Formel $Fe_2K_2(Fe_2Cy_{12})$ zusammengesetzt sein soll.

Wäscht man diesen Niederschlag vollkommen salzfrei aus, so wird er in reinem Wasser leicht löslich. Beim Erhitzen auf etwa 100° C. verliert dies Blau seine Löslichkeit, auch kann es durch Salze und Alkohol aus seiner Lösung abgeschieden werden.

Zahlreiche wasserlösliche Berlinerblausorten werden heute durch Behandeln des teigförmigen Blaues mit einer konzentrierten Lösung von Ferrocyankalium hergestellt. Die Bearbeitung geschieht, wie schon angegeben, ebenfalls in einem mit Saturnrührwerk ausgestatteten Bottich durch mehrstündiges Verrühren der Masse bei gewöhnlicher Temperatur.

Wasserlösliches Berlinerblau wurde früher als blaue Tinte verwendet, heute benützen es unter anderem die Anatomen zum Injizieren von Gefäß- und Aderpräparaten. Ferner dient es zur Herstellung lichtechter blauer Papiere, Aktendeckel, ferner in der Textilindustrie zum Färben von Militärtuchen, im Orient und in Ostasien zur Seiden-, Baumwoll- und Wollfärberei. Vgl. Farben-Ztg. 1912 13, S. 27.

Eine moderne Großanlage für Berlinerblaufabrikation wird am vorteilhaftesten in einem vierstöckigen Gebäude untergebracht. Das oberste Stockwerk nimmt den Löse- und Kochraum ein, im zweiten Stockwerk befinden sich die Oxydationsbottiche, im ersten stellt man die Auswaschgefäße auf, während das Erdgeschoß ausschließlich als Filtrationsraum dient. Der Löseraum befindet sich über den Kochbottichen und enthält für einen mittleren Betrieb mindestens 12 Lösebottiche von 1 m Durchmesser und 80 bis 90 cm Höhe. Je 2 dieser Bottiche sind immer dicht so nebeneinander angeordnet, daß ihre Ausflußhähne in einen gemeinsamen Trichter münden, der zu einem Kochbottich von ca. 5000—6000 Liter Inhalt führt. Es sind also mindestens 6 Kochbottiche aufzustellen, man wählt deren aber gewöhnlich 2—3 mehr, um einer etwaigen unvorhergesehenen Betriebsstörung vorzubeugen. In sämtliche Kochbottiche fuhrt eine gemeinsame Bleirohrleitung für die Säuren, die durch Druck von den zur ebenen Erde aufgestellten Saurebehältern

in die Bottiche befördert wird. Die Kochbottiche selbst besitzen wieder eine gemeinsame Rohrleitung, mit welcher sämtliche Ausflußhähne der Bottiche verbunden sind, und die in das tiefer liegende Geschoß, wo sich der Oxydationsraum befindet, führt. Für je einen Kochbottich muß man mindestens 2 Oxydationsbottiche von 8000 bis 10000 Liter Inhalt rechnen, d. h. man würde also für den gedachten Betrieb wenigstens 12—16 solcher Oxydationsbottiche benötigen. Sämtliche Oxydationsbottiche sind wiederum durch eine gemeinsame Rohrleitung miteinander verbunden, um die oxydierte Farbe von jedem beliebigen Bottich aus in das darunter liegende Stockwerk in die Auswaschbottiche leiten zu können. Löse-, Koch- und Oxydierbottiche sind mit Rührwerk und Dampfzuleitungsrohr sowie entsprechend starkem Wasserzufluß versehen. Die Auswaschbottiche sind dagegen nur mit einem Rührwerk und Wasserzufluß ausgestattet. Jeder einzelne dieser Bottiche faßt 12000—15000 Liter, und benötigt man davon natürlich mindestens ebenso viel, wie Oxydationsbottiche, besser ist es aber 20 bis 24 aufzustellen, um für alle Fälle vorgesehen zu sein. Die neutral gewaschene Farbe wird durch eine wieder allen Bottichen gemeinsame Rohrleitung entweder direkt in die Filterpressen im Erdgeschoß geleitet, wo sie infolge des Gewichtes (Druckes) der Masse im Bottich filtriert, oder man führt sie, wenn es sich um schwieriger filtrierbare Berlinerblausorten handelt, in ein eisernes Sammelgefäß, von wo sie mittels Luftdrucks in die Pressen gedrückt wird.

Auch die modernen Trockenanlagen für Berlinerblau unterscheiden sich von gewöhnlichen Farbentrockeneinrichtungen ganz wesentlich. Gewöhnlich bestehen sie aus einem System eiserner über- und nebeneinanderliegender Kammern, in die erhitzte Luft gepreßt wird. Die die Kammer verlassende mit Feuchtigkeit gesättigte Luft wird, nachdem sie in einem besonderen Apparat entwässert wurde, wieder erhitzt und von neuem auf dem gleichen Wege in die Kammern geleitet.

Das Berlinerblau ist an sich eigentlich eine Lasurfarbe, aber von einer solchen Farbkraft und Ausgiebigkeit, daß es in konzentrierter Form als Deckfarbe wirkt.

Pohl hat gefunden, daß teigförmiges Berlinerblau mit durch Jod gebläuten Stärkekleister versetzt in den Handel gekommen ist.

Gestreckt wird Berlinerblau mit Ton, Schwerspat, Magnesia, Gips usw. Um diese nachzuweisen zerstört man zuerst die Cyanverbindung, indem man 2 g Berlinerblau mit 2 g salpetersaurem und 6 g schwefelsaurem Ammoniak mengt und das Gemenge in einer kleinen Retorte erhitzt. Alle basischen Körper mit Ausnahme des Ammoniaks bleiben in der Retorte zurück, diese werden mit stark verdünnter Salzsäure ausgezogen, wobei Schwerspat, Ton, Gips, Sand ungelöst zurückbleiben, während die Salzsäurelösung auf ihre Bestandteile zu prüfen ist.

Quantitativ ermittelt man den Farbstoffgehalt, indem man das Berlinerblau durch Kochen mit Kali- oder Natronlauge zersetzt. Das auf dem Filter verbleibende Eisenhydroxyd wird gelöst, reduziert und mit Chamaeleon titriert oder gewichtsanalytisch bestimmt. (Vgl. Bolley-Stahlschmidt, Handb. der techn. chem. Untersuchungen, sowie Lunge, Unters. Bd. I.)

Beim Behandeln mit starken Alkalien, konzentrierten Säuren, und beim Erhitzen zersetzt sich das Berlinerblau, in verdünnten sauren und alkalischen Lösungen ist es mehr oder weniger haltbar. Zersetzt man Berlinerblau mit Alkalien, so scheidet sich braunes Eisenhydroxyd ab, und in der Lösung bildet sich Blutlaugensalz zurück. In dieser filtrierten alkalischen Lösung kann man nach dem Ansäuern mit Salzsäure durch Zusatz von Eisenchlorid wieder Berlinerblau ausfällen. Das beim Glühen an der Luft zersetzte und oxydierte Berlinerblau wird unter dem Namen Berlinerbraun als Farbstoff, besonders in der Kunstmalerei, verwendet.

Unter der Einwirkung von Licht und Luft bleicht das Berlinerblau in Form von Öl- oder Wasserfarben etwas aus, was besonders bei den helleren Sorten, oder auch in mit Weiß zu hellen Tönen gemischten Anstrichen usw. bemerkbar wird. Werden so ausgebleichte Blaufärbungen eine Zeitlang dem Einfluß von Licht und Luft entzogen und im Dunkeln aufbewahrt, so bildet sich die Färbung zu dem ursprünglichen Blau zurück, eine Erscheinung, welche noch nicht genügend aufgeklärt ist.

Antwerpenerblau ist eine Mischung von Eisen- und Zinkcyanverbindungen. Man stellt es dar, indem man, je nach der Tiefe, wechselnde Mengen von Eisen- und Zinkvitriol in Lösung mischt und mit gelbem Blutlaugensalz fällt.

c) Ultramarin.

Die Bezeichnung Ultramarin wurde ursprünglich für einen tiefblauen Farbstoff gebraucht, der durch ein sehr umständliches Verfahren schon im frühen Mittelalter aus dem als Halbedelstein heute noch hochgeschätzten Lasurstein, dem Lapis lazuli, gewonnen wurde. Dieses in Gangart eingebettete Mineral wurde mechanisch möglichst fein zerteilt, in einen eigentümlichen Kitt eingemengt und dann in Tüchern unter Wasser einer langwierigen Knetbehandlung unterworfen, wobei der feine blaue Farbstoff aus der Masse herausgetrieben wurde, sich im Wasser allmählich verteilte und absetzte. Durch wiederholtes Schlämmen und Zerreiben wurde dann schließlich der reine blaue Farbstoff gewonnen, von welchem berichtet wird, daß er im Werte dem reinen Golde gleich erachtet wurde. Schon in den allerältesten Zeiten kannten und schätzten die Ägypter (Ramses II.) dieses Mineral. Theophrast bezeichnete es als Sapphiros und gab an, daß es aus Skythien stamme; die Römer nannten es Caeruleum Scythi-

cum. Im 6. Jahrhundert nannte es der Grieche Leontios λαζούριον (Lazourion), nach dem Persischen Lazur = blau. Um es von der Kupferlasur zu unterscheiden, nannte man das Mineral im 16. Jahrhundert Azuerrum ultramarinum, da es über das Meer nach Europa kam.

Die Zusammensetzung des natürlichen Ultramarins haben als erste Désormes und Clément 1806 festgestellt; sie bestimmten

Kieselerde	35,8 %
Tonerde	34,8 %
Natron	23,2 %
Schwefel	3,1 %
Kohlensaurer Kalk	3,1 %
	100,0 %

und regten damit die Bemühungen zur künstlichen Herstellung dieses geschätzten Farbstoffes an. Im Laufe des ersten und zweiten Dezenniums des vorigen Jahrhunderts wurden von verschiedenen Technikern (Hermann in Schönebeck, Kuhlmann in Lille, Tessaërt in St. Gobain) blaue Massen in den Sodaöfen bemerkt, deren Farbe mit dem des Ultramarins eine auffallende Ähnlichkeit zeigte; Klaprot und besonders Vauquelin untersuchten dies Material und stellten fest, daß es sich gegen Reagentien dem Ultramarin sehr ähnlich verhalte und im wesentlichen aus Schwefel, Kieselerde, Tonerde, Natron zusammengesetzt sei.

Im Jahre 1824 setzte die Société d'Encouragement in Paris einen Preis von 6000 Franken auf die Herstellung des Ultramarins auf künstlichem Wege aus, doch sollte das Kilogramm nicht mehr als 300 Franken kosten. Diesen Preis erhielt 1828 Guimet in Toulouse, welcher zuerst ein brauchbares Verfahren der Société vorlegte, während gleichzeitig mit ihm Gmelin in Tübingen mit den gleichen Resultaten an die Öffentlichkeit trat. In der Königlichen Porzellanmanufaktur in Meißen hat im Jahre 1828 bereits ein von Köttig vollkommen ausgebildetes Verfahren zur Herstellung von künstlichem Ultramarin sich im Betriebe befunden, und dieses berühmte Werk müssen wir als die Geburtstätte der deutschen Ultramarinfabrikation ansehen.

Die ersten größeren Fabriken, welche in Deutschland ausschließlich zur Ultramarinfabrikation errichtet wurden, sind die von Leverkus 1834 und die Nürnberger Ultramarinfabrik von Leykauf und Heyne 1838; zu diesen kommen eine große Reihe weiterer Unternehmungen in Deutschland und anderen Industrieländern, und 1914 hatte das künstliche Ultramarin einen Handelswert, der knapp den dreihundertsten Teil dessen betrug, welchen vor 80 Jahren die Pariser Société in ihrem Preisausschreiben als erstrebenswert ansah.

Die für die Technik ausschließlich in Betracht kommenden Ultramarine sind die Natrium-Schwefel-Ultramarine, welche als weiße,

grüne, blaue, violette, rote und gelbe Farben — eine aus der anderen durch verschiedene Behandlung — gewonnen werden können, von denen aber nur die blauen und vielleicht die grünen Modifikationen im großen hergestellt werden. Von den außerdem noch bestehenden Kalium-, Lithium-, Silber-, Schwefel- und den organischen Ultramarinverbindungen sehen wir hier ganz ab.

Das reine Ultramarin des Handels bildet ein kaum fühlbares, prachtvoll-lasurblaues Pulver von geringer spezifischer Schwere. In Wasser ist es absolut unlöslich, und alkalische Flüssigkeiten verändern es in keiner Weise; dagegen wird es von verdünnten Säuren und selbst konzentrierten sauren Salzen sehr leicht unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff angegriffen, wobei schließlich vollständige Entfärbung eintritt. Schon konzentrierte Lösungen von Alaun vermögen diesen Zustand herbeizuführen. Wenn trotzdem im Handel von einem „säureechten Ultramarin" die Rede ist, so handelt es sich dabei um ein Produkt, dessen Widerstandsfähigkeit gegen Alaunlösungen durch einen Überschuß an Kieselerde erhöht worden ist.

Die Verwendung des Ultramarins ist eine ungemein verbreitete. Es dient sowohl für den Öl-, als auch vorzugsweise für den Kalkanstrich, zum Tapetendruck, in der Buntpapierfabrikation, zum Zeugdruck, im Buch- und Steindruck, in der Wasserglasmalerei usw. Wenn Stoffe, welche eine gelblich- oder rötlichweiße Farbe besitzen, mit geringen Zusätzen von Ultramarinblau versehen werden, so erscheint die neuentstandene Färbung, selbst wenn der Ton vorher schmutziggelb gewesen sein sollte, nunmehr dem Auge bedeutend weißer. Von der Eigenschaft des Ultramarins, gelblichweiße oder rötlichweiße, also schmutzig erscheinende Töne zu reinem Weiß zu ergänzen, macht man den ausgiebigsten Gebrauch. So blaut man damit, wie jedem bekannt sein dürfte, Leinwand und Wäsche, Kalk und Kreide beim Anstrich, Papiermasse, Seife, Stärke, Schwerspat, viele Fette und selbst den Zucker.

Man unterscheidet im Handel drei Hauptarten von Ultramarinblau, und zwar:

1. Glaubersalz- oder Sulfatultramarin, dessen Färbung ins Grünliche geht und von allen Ultramarinarten die hellste ist. Es besitzt eine geringe Deckkraft und wird von Alaunlösung am leichtesten angegriffen.

2. Sodaultramarin mit wenig Schwefel und reinblauer Färbung. Es ist viel dunkler als das vorhergehende, deckt besser und ist gegen Alaun widerstandsfähiger.

3. Sodaultramarin mit viel Schwefel; die dunkelsten Sorten überhaupt, deren Färbung einen deutlichen Stich ins Rötliche zeigt, und die am besten decken. Ihr hoher Kieselsäuregehalt (neben Schwefel) macht sie gegen Alaun am widerstandsfähigsten, weshalb sie in der Papierfabrikation zum Blauen der Papiermasse allen anderen Sorten vorgezogen werden.

Die Bildung des Ultramarins tritt stets dann ein, wenn man Schwefelnatrium mit Alaunerde und Kieselerde in bestimmten Verhältnissen glüht. Hierbei wird vorerst eine grüngefärbte Verbindung erhalten, die bei weiterem Glühen unter dem Einflusse der Luft oder geeigneter Zusätze in die blaue Modifikation, das eigentliche Ultramarinblau, übergeht. In der Praxis wendet man jedoch Schwefelnatrium als solches nicht an, sondern erzeugt es durch Reduktion von Natriumsulfat mittels Kohle durch Glühen, während man die nötige Alaunerde und Kieselsäure in Gestalt von Kaolin, welches kieselsaure Alaunerde ist, und also beide Erden gemeinsam enthält, in Verwendung nimmt. Wir bedürfen zur Herstellung des Ultramarins, unter Berücksichtigung der schwefel- und kieselerdereichen Sorten, also folgender Rohmaterialien:

1. Kaolin, oder Tone von ähnlicher Zusammensetzung.
2. Kalzinierte Soda (wasserfrei).
3. Glaubersalz (Natriumsulfat), wasserfrei.
4. Schwefel (Stangenschwefel).
5. Kohle (Holz-, selten Steinkohle), eventuell auch Pech, Kolophonium usw.
6. Kieselsäure (Kieselgur, Infusorienerde, Quarz usw.).

Statt der Kohle wird zuweilen auch Ruß angewendet, der vermöge seiner Feinheit eine innigere Mischung und ein langsameres Verbrennen und damit eine intensiver reduzierende Wirkung ergibt. Harz kann nur einen Teil der Kohle ersetzen und verlangt, wegen seiner Neigung, unzersetzt zu verflüchtigen, besondere Sorgfalt beim Brennen, das in fest verschlossenen Gefäßen stattfinden muß.

In folgendem seien kurz die Eigenschaften besprochen, welche die angeführten Materialien besitzen müssen, um zur Fabrikation des Ultramarins brauchbar zu sein.

1. Kaolin. Man benützt außer dem englischen China-Clay auch deutsche (Amberger Erde), böhmische und französische Kaoline, die von verschiedener Reinheit sein können und deshalb stets in geschlämmtem Zustande verwendet werden müssen. Welche Kaolinsorte man auch verwendet, Bedingung ist stets, daß sie äußerst fein pulverisiert sei, nicht allzu viel Eisen- und Manganoxyd enthalte und möglichst von stets gleicher Zusammensetzung und physikalischer Beschaffenheit sei. Da im allgemeinen der Gehalt, selbst aus demselben Schlämmwerke, wechselnd ist, so muß zur Aufrechterhaltung eines regelmäßigen Betriebes jede Kaolinsendung vor dem Gebrauche analysiert werden. Die oben angeführten Kaolinsorten enthalten folgendes ungefähre Durchschnittsverhältnis von Tonerde (Alaunerde) und Kieselsäure in 100 Teilen:

China-Clay	47 Tonerde (Al_2O_3)	und	53 Kieselerde (SiO_2)
Amberger Erde	39 „ „	„	61 „ „
Böhmisches Kaolin ...	42 „ „	„	58 „ „
Französisches Kaolin .	44 „ „	„	56 „ „

2. Kalzinierte Soda. Es dürfen nur hochgradige, gut kalzinierte Sorten verwendet werden. Ein Gehalt an Chlornatrium bis zu 2 % ist nicht nachteilig, ein größerer Feuchtigkeitsgehalt jedoch unzulässig. Man bewahre daher die Sodavorräte stets in vollkommen trockenen Räumen auf.

3. Glaubersalz oder Natriumsulfat muß ebenfalls gut kalziniert und möglichst frei von Säure sein. Bezüglich seines Gehaltes an Chlornatrium gilt dasselbe wie bei der Soda Gesagte. Man beziehe das Natriumsulfat säurefrei und frei von anderen Bestandteilen (Blei, Eisen usw.). Auch das Natriumsulfat muß beim Gebrauche fein pulverisiert sein. Das Pulverisieren nimmt man am besten auf steinernen Kollergängen vor, ohne dabei das Salz mit Eisen in Berührung zu bringen.

4. Schwefel. Zur Verwendung kommt im allgemeinen der sogenannte Block- oder Stangenschwefel. Bleibt beim Verflüchtigen einer Probe davon in einer kleinen Porzellanschale nur ein schwärzlicher Anflug zurück, so ist der betreffende Schwefel für die Ultramarinfabrikation verwendbar. Die Verarbeitung geringer Schwefelsorten, die sich nur mit Hinterlassung größerer Rückstände verflüchtigen lassen, sollte man vermeiden, da diese stets schmutzige Färbungen liefern. Der Stangenschwefel wird auf Kollergängen oder Kugelmühlen möglichst fein pulverisiert.

5. Kohle. Von Holzkohle verdient diejenige von rinden- und astfreiem Fichtenstammholz den Vorzug. Ihr Wassergehalt soll nicht mehr als höchstens 4 % betragen. Man pulverisiert die Holzkohle auf Kugelmühlen und bewahrt das Pulver an trockenen Orten auf. — Als Steinkohle verwende man nur gute Sorten, frei von Sand, Steinen, Pyriten. Beim Pulverisieren zerkleinert man die Kohle zuerst auf Kollergängen und dann auf Kugelmühlen. Statt der Kohle verwendet man zur Ultramarinfabrikation in neuerer Zeit auch andere kohlenstoffreiche, besonders harzartige Körper, wie Kolophonium, Schwarzpech, Teerasphalt usw. Kolophonium darf braun, jedoch nicht verunreinigt sein.

6. Kieselgur (Infusorienerde) und Quarz werden dann angewandt, wenn es sich um die Herstellung kieselsäurereicher Ultramarinsorten, also der dunkelsten, handelt. Diese Materialien müssen sich bei ihrer Verwendung ebenfalls im feinstpulverisierten Zustande befinden. Die gegenwärtig im Handel billig zu erlangende, kalzinierte Infusorienerde erfüllt so ziemlich alle Bedingungen zur Ultramarinfabrikation und findet daher vielfach Anwendung, obgleich sie, infolge ihrer voluminösen Beschaffenheit, die Ultramarinmischung sehr locker macht. Will man Quarz verwenden, so muß er sehr rein (gewaschen) sein. Man glüht ihn und schreckt ihn dann in Wasser ab, wobei er zersplittert. Nach dem Trocknen wird er dann auf Mahlgängen oder großen Kugelmühlen zu einem feinen Pulver vermahlen. Quarz allein gibt sehr schöne, gegenüber Kieselgur jedoch etwas

hellere Färbungen. Man benutzt auch Mischungen aus Kieselgur und Quarz.

Nach einem Cross in London patentierten Verfahren wird Kohle und Kieselsäure ganz oder zum Teil durch kieselsäurehaltigen Kohlenstoff ersetzt, und zwar werden hier zum Beispiel Reishülsen verwendet, welche dem Gemenge in verkohltem Zustande beigegeben werden.

Die Fabrikation des Ultramarinblaues zergliedert sich in folgende Verrichtungen:

1. Herstellen und Mahlen der Mischungen.
2. Glühen oder Rohbrennen dieser Mischungen. Glühprodukt: Grünes Ultramarin.
3. Zerkleinerung des grünen Ultramarins.
4. Bläuen oder „Schönen" des Ultramarins durch Rösten (Feinbrennen).
5. Auslaugen (Waschen) des so gewonnenen Ultramarinblaus. Naßmahlen, Schlämmen, Pressen und Trocknen.
6. Sichten der trockenen Produkte.

1. Herstellung und Mahlen der Mischungen.

Eine sehr wichtige Rolle bei der Darstellung des Ultramarins spielt das richtige Verhältnis, in welchem die Rohmaterialien miteinander gemischt werden. Über die engeren Grenzen der Mischungsverhältnisse bestehen jedoch noch heute die verschiedensten Ansichten. Die Unterschiede beziehen sich dabei anscheinend auf den größeren oder geringeren Überschuß des Natriumsalzes in der Materialienmischung. Während Unger das Verhältnis zwischen Kaolin und Natriumsalz wie 1 : 6 angibt, nehmen Büchner und Fürstenau 1 : 3 bzw. 2 : 4, später sogar 2 : 3 als dasjenige Verhältnis an, welches die besten Resultate liefert. Die Erfahrung lehrt, daß ein Rückgang unter das letztere Verhältnis die Färbekraft des entstehenden Ultramarins schon merklich schwächt, was zu beweisen scheint, daß damit die äußerste Grenze erreicht ist. Folgende Mischungen werden unter Voraussetzung gut befundener Rohmaterialien als die besten angegeben:

Ultramarinblau	hell	mittel	dunkel
Kaolin	100	100	100
Soda	9	100	103
Glaubersalz	120	—	—
Kohle	25	12	4
Kieselgur	—	—	16
Schwefel	16	60	117

Die nach diesen Verhältnissen gewonnenen Ultramarinsorten können als die Typen der drei Arten angesehen werden, aus denen sich die übrigen, dazwischen liegenden Sorten durch Mischen er-

zielen lassen. Der Zusatz der Infusorienerde richtet sich nach dem Gehalt des Kaolins an Aluminiumoxyd, ist daher jedesmal aus der Zusammensetzung des betreffenden Kaolins zu berechnen:

100 Teile $Al_2Si_2O_7$ enthalten 53,9 SiO_2 und 46,1 Al_2O_3
100 „ $Al_2Si_3O_9$ „ 63,7 „ „ 36,3 „

Das Mischen der in obigen Verhältnissen abgewogenen Rohmaterialien kann auf verschiedene Weise vorgenommen werden. Am innigsten und zugleich jedenfalls am billigsten gelingt die Mischung, wenn die Rohmaterialien vorerst auf Kollergängen gut durcheinander gearbeitet und dann auf gewöhnlichen Balancemühlen feinst vermahlen werden. Man wiederholt das Vermahlen auf den Mahlgängen so lange, als sich in dem entstandenen Pulver noch sichtbare Kohlensplitterchen vorfinden. Das Pulver muß eine ganz gleichförmige Masse bilden, die beim Ausstreichen mit einem Horn- oder Stahlspatel keine Streifen mehr zeigt. Die hoch schwefelhaltigen Mischungen werden gewöhnlich erst ohne Schwefelzusatz vermahlen, und erst wenn ein feines, gleichförmiges Pulver entstanden ist, fügt man die betreffende Schwefelmenge zu und mahlt noch 2—3 mal gründlich durch. Die fertigen Mischungen dürfen nicht stehen, sondern müssen sofort weiter verarbeitet werden.

2. Glühen oder Rohbrennen der Ultramarinmischungen. Grünes Ultramarin.

Diese Behandlung wird in zylindrischen oder nach unten zu konisch verlaufenden Töpfen aus feuerfestem Ton ausgeführt, die in einer Art Muffelöfen, wie man sie ähnlich in der Porzellanfabrikation verwendet, etagenförmig, einer auf dem anderen, aufgestellt und durch 7—10 Stunden einer Temperatur zwischen Rot- und Weißglut ausgesetzt werden. Die nach unten zu konisch verlaufenden Töpfe sind denen von rein zylindrischer Form insofern vorzuziehen, als sie selbst dann, wenn sie sehr dicht nebeneinander aufgestellt sind, immer noch genügende Zwischenräume bilden, die eine gleichmäßige Umspülung durch die Heizgase gestatten. Da in manchen Fabriken bis zu 7 Töpfe aufeinander gestellt werden, so ist darauf zu sehen, daß die Deckel so stark gearbeitet sind, daß die untersten, ohne Schaden zu leiden, den entstehenden Druck aushalten können. In größeren Fabriken begnügt man sich nicht mit einem einzigen Muffelofen, sondern stellt deren mehrere nebeneinander, nur durch eine kräftige Zwischenwand getrennt, derartig auf, daß die abziehenden Gase in einen gemeinsamen Schornstein geleitet werden können. Die Bauweise der Öfen sei möglichst einfach. Deren Form ist keineswegs ausschlaggebend für ein günstiges Resultat, Hauptsache ist vielmehr die Einhaltung der richtigen Abmessungen und unter allen Umständen das Vorhandensein eines tüchtigen, gut einstellbaren Zuges. Nur dieser läßt eine sichere Leitung der Temperaturen

gleichmäßig auf alle Töpfe und damit die Erzielung eines befriedigenden Ergebnisses erwarten. Die Abmessungen der Öfen sollen keinesfalls größer sein, als für Töpfe mit einem Gesamtinhalt von 300—400 kg Rohmischung nötig ist. Die Öfen sind naturgemäß mehr hoch als breit, von viereckigem, selten rundem Querschnitt und innen, soweit deren Flächen direkt von der Glut bestrichen werden, mit feuerfesten Ziegelsteinen ausgefüttert. Es kann sowohl Steinkohle, als auch Koks, Torf und Holz als Heizmaterial dienen.

Nachdem die Töpfe mit dem Rohgemische, das man, so gut dies ohne Verlust angängig ist, etwas festdrückt, gefüllt sind, werden die Deckel aufgelegt, doch so, daß eine Berührung mit der Rohmischung nicht stattfinden kann, und schließlich die Töpfe der Reihe nach im Ofenraume neben- und übereinander eingeschichtet. Dann wird die Einführöffnung lose mit feuerfesten Ziegelsteinen geschlossen und die Fugen der äußeren Schicht mit weichem Ton verschmiert. Um die Steigerung der Temperatur im Ofen zu beobachten und damit einen Schluß auf das Fortschreiten der Reaktion und ihre schließliche Beendigung ziehen zu können, läßt man bei der Schließung der Einführöffnungen einen oder zwei Steine an verschiedenen Stellen lose sitzen, um sie bei Bedarf herauszunehmen und sich von den Vorgängen im Innern des Ofens zu überzeugen. Die Dauer der Glühbehandlung ist von den Bestandteilen der Mischungen und deren Verhältnissen, und dann auch von den Größenverhältnissen des Ofens, dem Zuge, dem Brennmaterial und von anderen Umständen abhängig, läßt sich also nicht genau angeben. Im allgemeinen richtet sich die Dauer der Reaktion nach der Bildung des Schwefelnatriums, und es muß um so längere Zeit geglüht werden, je weniger die Mischungen nach dem Glühen Schwefelnatrium enthalten. Dies muß durch Vorversuche festgestellt werden.

Nach Beendigung der Reaktion werden die Aschenfälle vermauert, die Steine in die Beobachtungsöffnungen eingesetzt und gut verschmiert und überhaupt alle Öffnungen, durch welche ein Luftzutritt erfolgen könnte, möglichst dicht verschlossen. Dann läßt man den Ofen mitsamt der Beschickung erkalten, was gewöhnlich in 2—3 Tagen geschehen ist. Nach dem Entleeren kann man sofort eine neue Beschickung machen.

Zum Brennen größerer Mengen Rohmischungen verwendet man die sogenannten Schachtöfen, die bis zu 2000 kg Rohmischung fassen können. Es sind dies große Rundöfen, deren feuerfester Schacht durch starke Umfassungsmauern gehalten und geschützt wird. Die letzteren erhalten eine solche Form, daß der von innen nach außen wirkende Druck gleichmäßig verteilt und dadurch eine allmähliche Verschiebung der Mauerung, besonders bei der Einfuhröffnung vermieden werden kann. Der zylindrische Schacht schließt oben mit einer haubenförmigen Kuppel ab, die entweder den Schornstein trägt oder mit dem Hauptschornstein in Verbindung steht.

Unmittelbar unter der Kuppel setzt ein flachgehaltenes Gewölbe aus feuerfesten Ziegelsteinen in die Mauerung des Schachtes ein und bildet somit dessen eigentliche Decke. Eine Anzahl in das Gewölbe eingelassener runder oder rechteckiger Öffnungen vermittelt den Eintritt des Rauches und der Heizgase in den leeren Raum zwischen dem Gewölbe und der Kuppel, und von da in den Schornstein. Auf diese Weise wird eine gleichmäßige Verteilung der Hitze in allen Teilen des Schachtes erreicht. Die Feuerung befindet sich unterhalb eines zweiten Gewölbes, das auf seiner Oberfläche geebnet ist und zugleich die Sohle des Schachtes bildet. Die Heizgase treten durch eine größere Anzahl Kanäle, welche in die Sohle eingelassen sind, in den mit den etagenförmig aufgeschichteten Glühtiegeln beschickten Brennraum, durchstreichen ihn nach allen Richtungen und entweichen, wie oben bemerkt, durch die Kuppel des Ofens in den Schornstein. Um den Kuppelraum von Zeit zu Zeit reinigen zu können, muß natürlich eine entsprechend verschließbare Öffnung in der Kuppel selbst angebracht sein. Die Rundöfen vereinigen so ziemlich alle Vorzüge, die den Öfen älterer Bauart nur vereinzelt zukommen, denn einmal können sie sowohl zum Grün- als auch zum direkten Blaubrand verwendet werden, ohne, wie dies bei den anderen Öfen nur zu häufig der Fall ist, besonderen Ausbesserungen unterworfen zu sein; anderseits gestatten sie, wie oben schon bemerkt, eine gleichmäßige Verteilung der Glut in der vollkommensten Weise, und erleichtern dadurch die sonst schwierige Beaufsichtigung des Glühvorganges nicht unwesentlich. Drittens hängt der Betrieb dieser Öfen nicht von einer bestimmten Feuerung ab, da sie bei Anwendung jeden Brennmaterials gleich vorzüglich arbeiten. Daß außerdem die Beschickung an Rohmischung eine ungleich größere als z. B. bei den Muffelöfen sein kann, haben wir schon oben bemerkt. Fig. 55 zeigt einen Schachtofen im Aufriß. Während beim Glühen von Glaubersalzmischung in den Schachtöfen die Arbeit und deren Leitung dieselbe bleibt wie bei den Muffelöfen, ist beim Brennen der schwefelarmen Sodamischung zu beachten, daß in den Schachtöfen die Erhitzung so zu leiten ist, daß erst nach Verlauf von 4—5 Stunden die Temperatur heller Rotglut erreicht wird. Die Schürzeit beträgt also hier mindestens 9 Stunden. Dasselbe gilt von den alaunhaltigen Rohmischungen, nur darf man bei diesen dunkle Rotglut nicht überschreiten.

Das durch das Brennen der Rohmischungen unter Luftabschluß erhaltene Produkt ist das grüne Ultramarin, und zwar ist es um so besser gelungen, je weicher es ausfällt und je geringere Blaufärbung es an seiner Oberfläche zeigt. Soll das Grün als Handelsware dienen, so muß es erst sortiert werden, d. h. es muß vor allem eine sorgfältige Trennung der blaugefärbten Anteile von den grünen stattfinden. Diese Arbeit fällt natürlich weg, wenn eine Weiterverarbeitung der geglühten Masse, also deren Überführung in Blau in Aussicht ge-

nommen ist. In beiden Fällen ist jedoch darauf zu achten, daß die aus den Tiegeln kommende Masse keine unverbrannten Teile der Rohmischung mehr enthalte, deren Gegenwart durch ein rötlichgrünes Aussehen des Glühproduktes angezeigt wird, und die, obgleich sie bei der Weiterverarbeitung gewöhnlich nicht störend wirken, und

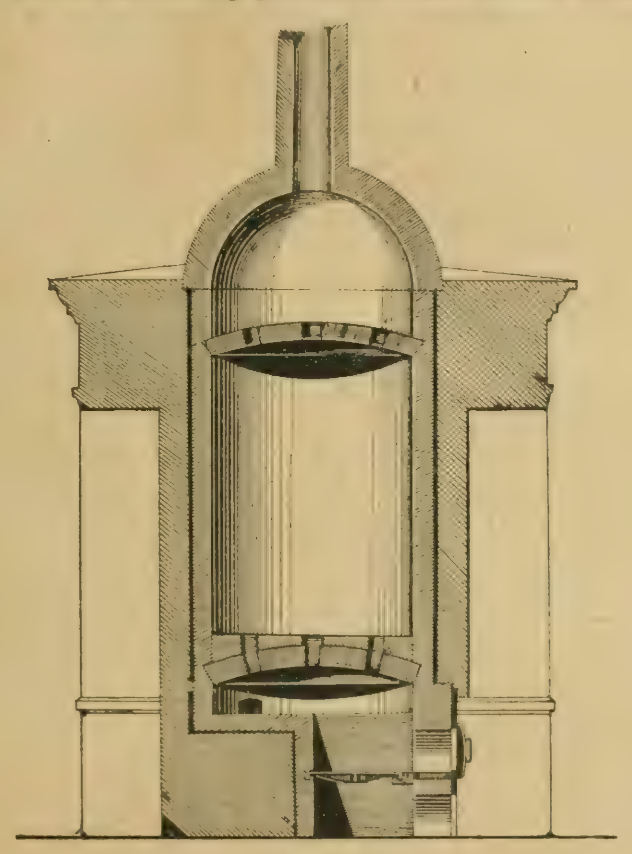


Fig. 55.

beim Zutritt der Luft sofort in die grüne Modifikation übergehen, das Ultramaringrün als Handelsware doch minderwertiger machen würden.

Curtius hat in einem ihm patentierten Verfahren das Rohbrennen zu einem ununterbrochenen Betriebe ausgestaltet. Er verwendet eine gußeiserne, innen mit einer Schicht feuerfesten Zements überzogene Retorte. Die den Gasretorten ähnliche Retorte wird eingemauert und ist mit Vorlagen zum Verdichten der Schwefeldämpfe und Gasableitungsröhren versehen. Nach Einfüllen der

Rohmischung wird die Retorte vorn und hinten geschlossen, doch kann auch von hinten Luft eingeleitet werden, wodurch es möglich wird, das in der Retorte gebildete grüne Ultramarin schnell in blaues überzuführen. Oder man kann auch die Oxydation in einem unter der Retorte befindlichen gemauerten Behälter vornehmen, in den das fertige Grün bequem aus der Retorte entleert werden kann, während diese zu einem neuen Arbeitsgange sofort wieder gefüllt wird.

3. Zerkleinern des grünen Ultramarins.

Bevor das Ultramarinrohgrün durch den sogenannten „Feinbrennprozeß" durch Zusatz von Schwefel in die blaue Modifikation übergeführt werden kann, muß es noch einer besonderen Behandlung unterworfen werden, die je nach der Zusammensetzung und der davon abhängigen physikalischen Beschaffenheit des grünen Ultramarins eine verschiedene ist. Wenn auch naturgemäß die Beschaffenheit des durch die Feinbrennbehandlung gewonnenen blauen Produktes vor allen Dingen in der Güte des grünen Rohultramarins begründet ist, so ist in gewissem Sinne doch auch dessen zweckmäßige Überführung in die feinverteilte Form, welche das grüne Ultramarin zur Bläuung am geeignetsten erscheinen läßt, also die Art der Zerkleinerung, dabei nicht ohne Wichtigkeit. Die Farbwirkung des Ultramarinblaues ist von der Lebhaftigkeit des grünen Rohproduktes zum großen Teil abhängig. Da das grüne Ultramarin bei der Verreibung unter starkem Druck um so mehr an Tiefe verliert, je weiter der Druck getrieben wird, so erhellt, daß man bei der Zerkleinerung mit größter Vorsicht zu Werke gehen, d. h. vor allem jeden übermäßigen Druck dabei vermeiden muß.

Das Zerkleinern des grünen Rohultramarins zerfällt gewöhnlich in zwei gesonderte Verrichtungen: Das Vorbrechen, das wohl für alle Grünsorten das gleiche ist, und das nachfolgende Vermahlen auf Trockenmühlen, das je nach der Weichheit der betreffenden Rohware in verschiedener Weise vorgenommen wird.

Das Vorbrechen geschieht wohl ausschließlich auf Walzenmaschinen, deren eiserne, tiefgeriffelte oder mit scharfkantigen Zähnen versehene Walzen sich, ohne ineinander zu greifen, so gegeneinander drehen, daß das durch einen Trichterkasten aufgeschüttete Mahlgut zwischen ihnen zerquetscht und dabei in einen untergestellten Holzkasten befördert wird. Statt eiserner Walzen verwendet man in manchen Fabriken auch solche aus hartem Holze. Die Stelle der oben erwähnten Zähne und Riffeln vertreten dann in diesem Falle rippenartig angeordnete Einsätze aus starkem Bandeisen, die entsprechend fest in das Holz eingelassen werden. Die Vorzerkleinerung liefert ein Pulver von erbsengroßem Korne, das namentlich bei den Glaubersalzgrünen, die sich infolge ihrer Härte in dieser Form beim Feinbrennen schwer oder gar nicht vollkommen rösten würden, noch weiter vermahlen werden muß. Dies geschieht heute

hauptsächlich auf verstellbaren Trockenmühlen, auf denen sich das Grün in ein beliebig feines Pulver verwandeln läßt. Die Feinheit des Pulvers, in welcher die Glaubersalzgrüne zur Erzielung eines guten Blauproduktes zum Feinbrennen gelangen müssen, ist durch Versuche im kleinen genau festzustellen, wobei Übung und praktische Erfahrung ausschlaggebend sind. Das Durchrösten geht um so gründlicher — allerdings bei einem gewissen Punkte auf Kosten der Farbkraft des gebildeten Ultramarinblaues — vor sich, je feiner das Pulver des Rohgrüns gehalten wird.

Die gewöhnlich viel weicheren Sodagrüne vertragen jedoch eine so strenge Mahlung, wie sie bei den Glaubersalzgrünen meistens Bedingung ist, in vielen Fällen nicht. Nach beendigtem Vorbrechen ist hier eine Weitervermahlung unter übermäßigem Druck möglichst zu vermeiden. Man suchte dies früher durch das Pulverisieren in hölzernen Rollfässern, von denen je nach Ausdehnung des Betriebes 10—20 Stück und mehr gleichzeitig in Tätigkeit gesetzt wurden, zu erreichen, ein Verfahren, das wegen seiner günstigen Resultate wohl noch heute von zahlreichen kleineren Fabriken geübt wird. Die in den Rollfässern befindlichen Eisenkugeln verschiedener Größe verwandeln infolge der Bewegung des Fasses das Mahlgut beim Gleiten allmählich in ein feines Pulver, das behufs Absonderung der gröberen Teilchen noch durch ein entsprechend feines Sieb geschlagen wird. Die Fässer werden auf einem festen Gestelle in zwei parallelen Reihen so angebracht, daß ihre Längsachse mit der Schmalseite des Gestelles in eine Richtung kommt. Der Antrieb erfolgt für alle Fässer gemeinschaftlich durch eine die Mitte des Gestelles der Länge nach durchlaufende Welle, die ihre Bewegung mittels Zahnräder auf die Fässer überträgt, wobei für jedes Faß eine besondere Ausrückvorrichtung angebracht ist. Die Form der Fässer sollte aus leicht einleuchtenden Gründen mehr flach als kreisrund gehalten werden, und die genügend große Einführöffnung ist durch Bügel und Schraube in der bekannten Weise unter Zuhilfenahme eines Dichtungsmaterials (Filz, Gummi u. dgl.) staubsicher zu verschließen.

Diese Art Rollfässer, deren Beaufsichtigung und Bedienung eine immerhin recht umständliche und zeitraubende ist, hat man in neuerer Zeit vorteilhaft durch Kugelmühlen mit Siebvorrichtung, die ein ununterbrochenes Arbeiten ermöglichen, ersetzt. Bei geeigneter Bauart dürfte bei dieser Art Mühlen auch das gesonderte Vorbrechen des Rohgrünes überflüssig werden. Auch verwendet man zu demselben Zwecke vielfach Kegel- und selbst Schlagmühlen.

In der übrigen Behandlung des grünen Ultramarins vor dem Bläuen, soweit sie das Auslaugen der anhaftenden Salzreste angeht, haben im Laufe der Zeit vielfache Veränderungen in der Methode Platz gegriffen. Während man früher das Rohgrün vor dem Trockenmahlen mit Wasser auf Naßmühlen (nach Art der Bleiweißmühlen) vermahlte und dann noch mit Dampf so lange auskochte, bis es sich

schließlich schlämmen ließ, hat man diese Behandlung heute ganz verlassen und bringt das mit den Salzen trocken vermahlene Grün in den meisten Fabriken ohne weiteres zum Rösten, ein Verfahren, das bei richtig gewähltem Rohmaterial und sorgfältiger Durchführung des Feinbrennens ebenso gute Ergebnisse aufweist. Auch das später aufgetauchte Verfahren, das Ultramaringrün nach der Trockenmahlung noch einer Auslaugebehandlung zu unterwerfen, wird aus denselben Gründen wohl nur noch in wenigen Fabriken geübt, es sei denn, daß das Grün als solches in den Handel gebracht werden soll.

4. Das Bläuen oder „Schönen" des Ultramaringrüns durch Rösten.

Von allen Phasen der Ultramarinblaubildung ist das Rösten des Ultramarinrohgrüns zur Überführung in die blaue Modifikation diejenige, welche im Laufe der Zeit in dem steten Bestreben, Verbesserungen und Vereinfachungen in der Fabrikationsweise zu erzielen, die mannigfachsten Abänderungen, allerdings nicht immer mit dem gewünschten Erfolge, erfahren hat. Es kann nicht unsere Aufgabe sein, an dieser Stelle alle jene Vorschläge, welche in der Fachliteratur nach dieser Richtung hin gemacht wurden, einer näheren Betrachtung zu unterziehen, zumal es schwierig ist zu beurteilen, ob und welche der angeregten Verbesserungen wirklich Eingang in die allgemeine Fabrikation gefunden haben. Wenn wir vorerst von der Darstellung der kieselsäurereichen Ultramarinblausorten, welche jetzt unmittelbar aus den Mischungen der Rohmaterialien durch einmaliges Brennen erhalten werden, absehen, so finden wir, daß in der Bauart der Röstöfen für die Rohgrünsorten eigentlich hervorragende Verbesserungen nicht zu verzeichnen sind. Die gemachten Änderungen beziehen sich im großen und ganzen nur auf die Einführung größerer Abmessungen und es hat überdies noch den Anschein, als ob derartige Röstöfen ebenso viele Gegner wie Anhänger haben. Im folgenden wollen wir unter Vermeidung alles Nebensächlichen eine übersichtliche Beschreibung der vorzugsweise in den Ultramarinfabriken angewendeten Röstöfen geben.

Bei den ältesten Anlagen von Röstöfen für Ultramarinblau begegnet man dem allerdings sehr naheliegenden Bestreben, die abgehende Wärme der Schmelzöfen, in welchen der erste Rohbrand zu Ultramarinrohgrün vorgenommen wird, auch für das Feinbrennen nutzbar zu machen. Dies geschah in einfachster Weise dadurch, daß man über dem Raume, in welchem das Glühen der Mischungen stattfindet, ein zweites gewölbtes Geschoß errichtete, dessen Sohle zum Rösten des Rohgrüns diente. Die Feuergase wurden entweder in entsprechend weiten Kanälen unter der Sohle durchgeleitet, oder sie traten direkt in den zum Brennen bestimmten Raum. Da bei einer derartigen Anordnung das Feinbrennen von der Dauer des Roh-

brandes abhängig war, so unterlag es naturgemäß häufigen Unterbrechungen, welche, obgleich nicht nachteilig auf das Aussehen des Blauproduktes wirkend, den ganzen Vorgang doch unliebsam verzögerten. Man entschloß sich daher bald allgemein zum Bau besonderer Röstöfen, von denen sich die Muffelöfen und diejenigen mit Zylindern oder Retorten am besten bewährt zu haben scheinen, denn solche sind auch heute noch in allen Ultramarinfabriken im Gebrauch.

Die Zylinder- oder Röhrenöfen (s. Fig. 56) bestehen aus einer Anordnung starker gußeiserner Rohre von je ca. 40 cm lichtem Durchmesser und 2 m Länge, die gewöhnlich zu 3 Stück so in den Ofen eingemauert werden, daß sie die Flamme von allen Seiten bestreichen kann. Die Rohre ragen sowohl an der Arbeitsseite (Vorderseite), wo sich zugleich auch die Feuerung befindet — als auch an der

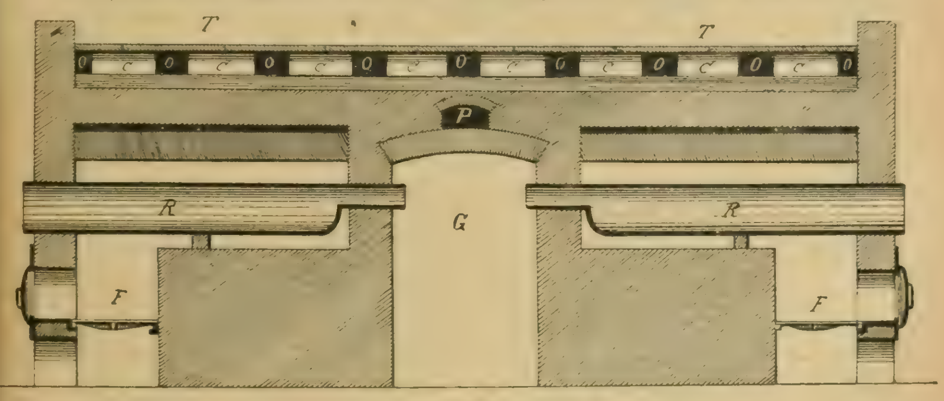


Fig. 56.

RR = Röhren (Retorten) G = Gang
FF = Feuerung P = Kanal für die Schwefelgase (Querschnitt)
OOO . . . . Kanäle (Querschnitt) für die Trockenfläche TT
CCC . . . . dto. (Längsschnitt) für dto.

Rückseite des Ofens 4—5 cm über das Mauerwerk hervor. Diese Vorsprünge dienen dazu, genau schließende Kappen (Vorstecker) aus starkem Eisenblech bequem auf die Röhren aufsetzen zu können.

Von den Vorsteckern verwendet man gewöhnlich zwei verschiedene Arten, nämlich solche, welche die Rohröffnungen vollkommen dicht schließen, und solche, welche sie zu ein Viertel offen lassen. Die letztere Form dient zum Aufsetzen während der Röstarbeit.

In größeren Fabriken, wo man oft mehrere Zylinderöfen gleichzeitig in Gebrauch nehmen muß, errichtet man diese so, daß immer je 2 Öfen mit ihren Rückwänden in einer Entfernung von 40—50 cm gegeneinander stehen. Auf diese Weise wird zwischen den Öfen ein schmaler Gang gebildet, den man mit einer gewölbten Decke über-

spannt, und der um so länger wird, je mehr Öfen man paarweise nebeneinander reiht. In den Gang münden somit die Rohre sämtlicher Öfen. Wird dieser Gang nun an beiden Seiten mit Türen geschlossen und direkt mit dem Hauptschornstein in Verbindung gebracht, so entsteht dadurch für die giftigen, beim Rösten in Menge auftretenden schwefelhaltigen Gase ein starker Abzug, der in den Röhren von außen nach innen derartig wirkt, daß an der Arbeitsseite der Öfen jede Belästigung der Arbeiter durch die erwähnten Gase ausgeschlossen ist. Die Verbindung des Ganges mit dem Schornstein vermittelt ein Kanal, der in der Längsrichtung des Ganges auf dessen Decke errichtet wird. Etwa 30 cm lange und 20—25 cm breite, durch eiserne Schieber verschließbare, in die Decke des Ganges in der Mitte zwischen je 2 Öfen eingelassene Öffnungen stellen die Verbindung des Kanals mit dem Gange selbst her. Zweckmäßig ordnet man die Aufstellung der Öfen so an, daß die Längsachse der Zylinder senkrecht zu den Fensterwänden des Fabrikraumes zu stehen kommt, um die Bedienung der Öfen und die Beobachtung des Röstens bei genügend hellem Lichte vornehmen zu können.

Weder die Form noch die eben beschriebene Anordnung der Zylinderöfen haben im Laufe der Zeit bemerkenswerte Änderungen erfahren, wohl aber die Zylinder selbst. Die früher benützten Zylinder waren im Durchmesser bedeutend kleiner (15—18 cm) und ihre Länge betrug nur selten wenig über 1,5 m. Mit den oben angegebenen, gegenwärtig gebräuchlichen Abmessungen dürfte man jedoch das äußerste noch zulässige Maß erreicht haben, denn noch umfangreichere Rohre würden entschieden mehr Mängel als Vorteile bieten. So würde in erster Linie das gründliche Durcharbeiten des Röstgutes sehr erschwert werden, oder sich mit zunehmendem Durchmesser der Röhren der leere Raum über den Farbenschichten entsprechend vergrößern, was mit einer zu starken Abkühlung und einem dadurch bedingten größeren Aufwand von Heizmaterial gleichbedeutend wäre.

Um das Röstgut gründlicher durcharbeiten zu können und der Einwirkung der schwefligen Säure immer wieder neue Massen Rohgrüns zuzuführen, hat man die Zylinder unter anderem auch mit drehbaren Flügelwellen versehen, die in horizontaler Richtung so in die Zylinder gelagert werden, daß bei der Umdrehung der Welle die Flügel den inneren Mantel der Rohre bestreichen müssen. Dies gelang jedoch niemals vollkommen, weshalb die Farbe an den Wänden der Zylinder gewöhnlich festbrannte und entweder grün blieb oder vollständig weiß wurde. Dieser Umstand mag viel dazu beigetragen haben, daß diese auf den ersten Blick so zweckmäßig scheinende Einrichtung allmählich wieder außer Gebrauch kam und heute nur noch in wenigen Fabriken zu finden sein dürfte.

Die Muffel- oder Herdöfen (s. Fig. 57) werden in manchen größeren Fabriken den Zylinderöfen vorgezogen. Ihre verschiedenen

Ausgestaltungen, gewöhnlich nur in untergeordneten Teilen voneinander abweichend, sind meist sehr einfach. Die Muffel, entweder

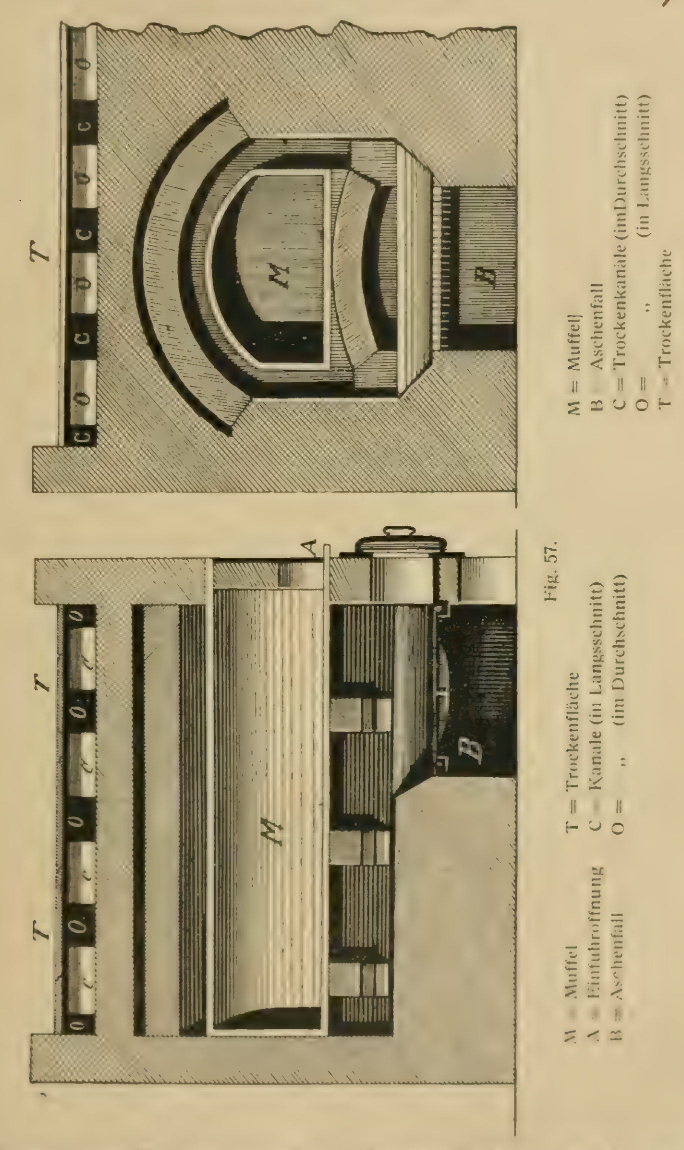


Fig. 57.

ganz aus feuerfesten Schamottesteinen hergestellt oder nur in den Seitenwänden aus diesem Material aufgeführt und dann mit einer eisernen Decke versehen, ist in den Ofen so eingemauert, daß ihre

Sohle (auch Herd genannt) die Decke des Heizraumes bildet, von wo aus eine Anzahl an beiden Seiten angebrachter Kanäle die Flamme an den Wänden der Muffel empor und über deren gewölbte Decke hinweg zum Schornstein leitet. Der Herd ist aus starken feuerfesten und mit Falzen ausgestatteten Schamotteplatten zusammengefügt. Die Fugen werden mit Schamottezement vergossen oder verkittet und die ganze Fläche vor dem Gebrauche dann gleichmäßig abgeschliffen. Die Muffel steht, wenn sie ganz oder teilweise aus Eisen ist, zu beiden Seiten des Ofens gegen das Mauerwerk 4—5 cm vor, um sie durch Aufsetzen des eisernen Deckels, der rund herum noch verschmiert wird, möglichst dicht verschließen zu können. Die Muffeln, welche durchweg aus Schamottesteinen hergestellt sind, werden an ihrer Rückseite ganz, an der vorderen, der Arbeitsseite, jedoch bis auf eine halbrunde Öffnung vermauert, deren Basis mit der Herdoberfläche zusammenfällt, und die zum Beschicken der Muffel, zum Umarbeiten und endlichen Entleeren des Röstgutes dient. Um auch diese Arbeitsöffnung nach Bedarf schließen zu können, ist dicht vor ihr ein an Gegengewichten hängender eiserner Schieber angebracht, der leicht beweglich in einem eisernen Rahmen geführt wird. Da zugleich durch die Arbeitsöffnung auch der Abzug der Schwefeldämpfe, welcher durch den Schieber zu regulieren ist, stattfindet, so überwölbt man die Öffnung zweckmäßig mit einem Mantel, der die Gase in den Schornstein leitet.

Die Größe der Muffelöfen ist nicht, wie diejenige der Zylinderöfen, an bestimmte Grenzen gebunden, und man findet deshalb in den Ultramarinfabriken auch Muffelöfen von den verschiedensten Größen im Betriebe. Es darf aus diesem Umstande jedoch nicht der Schluß gezogen werden, daß große Muffelöfen mehr leisten als die viel kleineren Zylinderöfen, denn während in diesen das Rösten des Rohgrünes innerhalb eines Tages (ohne Nachtarbeit) mit Leichtigkeit beendet werden kann, dauert das Rösten in den Muffelöfen bei Tag- und Nachtarbeit, je nach den Abmessungen der Muffeln, 3—6 Tage. Wenn man weiter noch bedenkt, daß in den Zylinderöfen das Durcharbeiten des Röstgutes viel rascher und gründlicher vorgenommen werden kann, und auch die Ableitung der überschüssigen Schwefelgase eine bequemere und doch vollkommen sichere ist, so gebührt dieser Ofenkonstruktion unstreitig der Vorzug. Nach B. Hoffmann halten die Vor- und Nachteile beim Betriebe der Tiegel- und der Muffelöfen einander die Wage, und auch die Betriebskosten sind ziemlich die gleichen. Es ließ sich leider nicht ermitteln, ob außer den beschriebenen Röstöfen auch noch andere in den Ultramarinfabriken im Gebrauche sind. Wohl tauchten zeitweise in der Fachliteratur Vorschläge nach dieser Richtung auf, aber deren Verwertung in der Technik ist unsicher.

Das Bläuen des Ultramarinrohgrüns wird im großen, wie schon mehrfach erwähnt, durch Rösten mit Schwefel vorgenommen.

Gegenüber anderen Stoffen, wie Salmiak, Chlorwasserstoffsäure, Borsäure, Chlor usw., von denen schon längst bekannt ist, daß sie unter gewissen Bedingungen die Farbenveränderung ebenfalls hervorzubringen vermögen, bietet die Anwendung des Schwefels den Vorteil, die Umwandlung in verhältnismäßig sehr kurzer Zeit herbeizuführen.

Beim Erhitzen des grünen Ultramarins verbrennt der beigemischte Schwefel zu schwefliger Säure, wovon ein Teil mit im Ultramaringrün vorhandenem Natrium zu Natriumsulfat oxydiert wird, das in den Waschwassern des entstandenen Blaues nachgewiesen werden kann. Es findet demnach bei der Ultramarinbildung eine Natriumentziehung statt, die sich übrigens durch alle Stadien des Ultramarinbildungsvorganges von Anfang an verfolgen läßt. Bei der Entstehung des grünen Ultramarins, dem die Formel $Si_6Al_6Na_3S_2O_{24}$ zukommt, werden unter dem Einflusse der Temperatur die 5 Mol. Na_2SO_4 (Natriumsulfat) der Mischung durch die Kohle zu 5 Na_2SO_3 reduziert, wovon bei zunehmender Temperatur 4 Mol. in 3 Mol. $Na_2SO_4 + Na_2S$ gespalten werden. Die entstandenen 3 Mol. Na_2SO_4 erleiden durch die vorhandene Kohle eine neuerliche Reduktion zu 3 Na_2SO_3, die mit dem vorher übriggebliebenen fünften Molekül Na_2SO_3 wiederum in 3 Na_2SO_4 und Na_2S zerfallen. Es müssen demnach bei einem bestimmten Abschnitte des Glühverlaufes 3 Mol. Na_2SO_4 neben 2 Mol. Na_2S vorhanden sein. Wenn nun endlich bei weiter steigender Temperatur auch die Kieselsäure in Reaktion tritt, entzieht sie, da durch die Gegenwart der Kohle alle Bedingungen hierzu gegeben sind, dem Na_2SO_4 das Na_2O, und es bildet sich der Kern $Si_6Al_6Na_6O_{24}$, dessen zwei freie Affinitäten, durch 2 NaS gesättigt, die Verbindung $Si_6Al\ Na\ S_2O_{24}$, das grüne Ultramarin ergeben ($Si_6Al_6Na_6O_{24} + 2\ NaS = Si_6Al_6Na\ S_2O_{24}$). Die in den Kern eintretenden 2 NaS müssen als durch die Einwirkung der schwefligen Säure, welche bei der Na_2O-Entziehung der Kieselsäure aus dem Natriumsulfat frei wird, entstanden gedacht werden.

Genau derselbe Vorgang wickelt sich beim Beginne des Feinbrennprozesses ab; die aus dem grünen Ultramarin frei werdende schweflige Säure wirkt unter Bildung von Natriumsulfat Natrium entziehend, wodurch die Schwefelmenge im Ultramarinrohblau gegenüber derjenigen des Grüns zunimmt (Rohgrün enthält $^3/_5$, Rohblau $^4/_5$ Schwefel). Ein Fünftel des Schwefels entweicht zum Teil als schweflige Säure, zum Teil als Schwefel. Daß bei dem Übergange des grünen Ultramarins in blaues tatsächlich eine Natriumentziehung erfolgt, beweist auch der Umwandlungsvorgang mittels anderer Stoffe, wie Chlorwasserstoffgas, Phosphorsäure, Borsäure, Chlor usw., denn in allen Fällen läßt sich neben dem Blau die Bildung des betreffenden löslichen Natriumsalzes nachweisen.

Die Röstarbeit selbst wird im großen in sehr verschiedener Weise durchgeführt. Einerseits richtet sie sich natürlich in erster

Linie nach der Bauart der Röstöfen, anderseits aber auch danach, wie die zum Bläuen erforderliche Schwefelmenge eingetragen wird. Der Schwefel beträgt beim Sodagrün 7 %, beim Glaubersalzgrün dagegen 9—10 % vom Gewichte des Rohgrüns, und wird entweder vor dem Brennen einfach beigemischt oder aber im Verlaufe des Röstens allmählich in die Öfen eingetragen, bis die gewünschte Färbung des Blaues erreicht ist. Nach ersterer Methode verfährt man folgendermaßen: Bevor das Gemenge von Rohgrün und Schwefel in die Zylinder oder Muffeln eingetragen werden kann, müssen diese sich bereits im glühenden oder stark erhitzten Zustande befinden, und zwar ist hierbei zu beachten, daß die Hitze in den Öfen derjenigen der Masseöfen entspricht. Je nach dem Charakter des zu röstenden Rohgrüns sind daher die Temperaturen, bei welchen die Beschickung der Öfen zu geschehen hat, verschieden. So müssen die Muffeln oder Zylinder beim Brennen des Glaubersalzgrünes vor dem Eintragen von allen Grünsorten die höchste Temperatur, nämlich helle Rotglut zeigen, während bei den Sodagrünen die Hitze etwas niedriger, etwa diejenige mittlerer Rotglut sein kann. Bei den alaunhaltigen Grünsorten, die nur in den Muffelöfen geröstet werden, erhitzt man so lange, bis die Sohle (Herd) der Muffeln schwache Rotglut angenommen hat. Nach Eintragung des Gemisches ist die Behandlung für alle Grünsorten die gleiche, insofern nicht, wie eingangs schon erwähnt, die Einrichtung der Öfen selbst eine Änderung der Arbeitsweise bedingt.

Die Beschickung geschieht bei den Zylinderöfen mit halbrunden, bei den Muffelöfen mit flachen eisernen Schaufeln und zwar so rasch als nur irgend möglich, um eine allzu starke Abkühlung zu vermeiden. Vorher wurden von den Zylindern die ganz schließenden Vorstecker an den in den Gang mündenden Enden abgenommen und durch die Dreiviertelvorstecker ersetzt. Ist die Eintragung beendet, so wird das Röstgut gründlich durchgearbeitet und zur Erzielung einer gleichmäßigen Schicht sorgfältig geglättet, worauf bei den Zylinderöfen auch die Vorstecker an der Arbeitsseite aufgesetzt, die Muffeln aber durch Herablassen der Schieber soweit geschlossen werden, daß noch ein hinreichender Abzug der Schwefelgase erfolgen kann. Das Durcharbeiten der Masse in den Muffeln geschieht mit kupfernen Krücken, die an entsprechend langen eisernen Stangen befestigt werden. In kleinerer Form können solche Krücken auch zum Bearbeiten des Röstgutes in den Zylindern verwendet werden, doch gebraucht man hier zu demselben Zwecke auch einfache, nicht allzu dicke Rundeisen.

Unmittelbar nach der Beschickung, oder doch wenigstens kurze Zeit darauf, beginnt in den Zylindern oder Muffeln unter dem Einflusse der steigenden Temperatur die Reaktion. Der Schwefel schmilzt und verbrennt allmählich unter Bildung von schwefliger Säure (Schwefeldioxyd), die in weißen Dämpfen entweicht. Zugleich

erfährt das grüne Ultramarin eine deutlich wahrnehmbare Veränderung. Die Farbtiefe nimmt zu, das Grün wird dunkler und lebhafter.

Nachdem man das Röstgut etwa 30 Minuten der Einwirkung des Schwefels überlassen hat, werden die Vorstecker von den Zylindern an der Arbeitsseite abgenommen und der Inhalt jeder einzelnen Röhre gründlich umgewendet, durchgearbeitet und wieder geglättet. Dasselbe geschieht mit dem Inhalte der Muffeln. Diese Arbeit wiederholt man alle halbe Stunden so lange, bis sämtlicher Schwefel verbrannt ist. Man bemerkt dies daran, daß die grüne Farbe der Beschickung allmählich in die blaue übergeht, welcher Zustand nicht früher eintritt, bis aller überschüssige Schwefel verbrannt ist. Von da an zieht man nach jedem Umkrücken Muster, streicht sie in der gewöhnlichen Weise mit einem Spatel aus und beobachtet, ob sich in der Masse keine weißen Punkte zeigen. Sobald diese auftreten, darf man annehmen, daß die geeignete Temperatur bereits überschritten ist, was man natürlich möglichst zu vermeiden sucht. Man tut deshalb gut, die Temperatur der Öfen nach dem völligen Verbrennen des Schwefels noch etwa 45 Minuten bis 1 Stunde auf derselben Höhe zu erhalten, und von der genannten Zeit an allmählich mit dem Feuern nachzulassen, um es dann nach Verlauf von 2 1/2 bis 3 Stunden ganz einzustellen. Auch während dieser Periode muß das Röstprodukt alle 30 Minuten umgearbeitet werden. Es ist selbstverständlich, daß die Vorstecker nach jedem Umkrücken wieder aufgesetzt oder die Schieber (an den Muffeln) stets wieder in die richtige Lage gebracht werden.

Es mag hier bemerkt sein, daß das vor dem Rösten nicht ausgewaschene Ultramaringrün, gegenüber dem ausgewaschenen, im Verlaufe des Feinbrennprozesses ein abweichendes Verhalten insofern zeigt, als es sich leicht zusammenballt. Daher muß das Umkrücken des Röstgutes, falls es aus solchen Grünen besteht, in besonders sorgfältiger Weise vorgenommen und nötigenfalls an den Stellen, wo ein Zusammenballen stattfindet, durch Zerschlagen der Klumpen mittels des Rundeisens die vorgeschriebene Feinheit und Gleichmäßigkeit des Pulvers wieder hergestellt werden.

Wenn die Masse in den Öfen so weit abgekühlt ist, daß sich ein in die Zylinder oder Muffeln geworfener Holzspan nicht mehr entzündet, so stellt man in jeden Zylinder ein, in jede Muffel mehrere Gefäße mit je 1 1/2—2 Liter Wasser, setzt die Vorstecker auf und verschmiert alle etwa vorhandenen Fugen sorgfältig mit Lehm, den man zur Verhütung des Reißens noch mit Schamotte mischen kann. Da jeder Luftzutritt zu der in den Öfen befindlichen Farbe vermieden werden soll, so müssen auch die Dreiviertelvorstecker an der Rückseite des Zylinderofens durch ganze ersetzt, und diese in derselben Weise mit Lehm abgedichtet werden. Dasselbe geschieht mit den Schiebern der Muffelöfen. Man läßt dann die Öfen sich über Nacht

so weit abkühlen, daß am anderen Morgen nach Entfernung der Verschlüsse die immer noch sehr heiße Farbe in bereitstehende eiserne Kästen entleert werden kann. Dort verbleibt sie bis zu ihrer völligen Erkaltung, was, je nach der Außentemperatur, 2—3 Tage dauert.

Die andere Methode des Feinbrennens, wobei der zum Bläuen nötige Schwefel dem Ultramarinrohgrün partienweise zugeführt wird, mag in folgendem kurz beschrieben werden. Nachdem die Zylinder oder Muffeln auf die früher angegebene Temperatur gebracht sind, werden sie mit dem Ultramarinrohgrün beschickt und die Masse mit Krücke oder Rundstab sorgfältig geebnet. Jeden Zylinder beschickt man mit höchstens 25 kg Grün (wenn der Durchmesser des Zylinders nicht unter 40 cm beträgt), jede Muffel dagegen mit 72—80 kg Rohware. In den Muffeln breitet man das Grün nach allen Seiten hin zu einer gleichmäßigen Schicht von 6—8 cm Höhe aus. Um genau feststellen zu können, wann der erste Anteil Schwefel einzutragen ist, wirft man auf die bereits durchhitzte Grünschicht ein Stückchen Schwefel; entzündet es sich sofort, so kann mit dem Eintragen der ersten Menge begonnen werden. Damit die Temperatur nicht höher steige, ist es gut, das Feuern während der Beschickung einzustellen oder auf irgendeine Weise zu mäßigen. Man trägt nun mit der Schaufel eine Menge Schwefel ein, verteilt ihn durch Umrühren des Röstgutes nach allen Seiten, und läßt ihn dann vollständig verbrennen. Dies Verfahren wiederholt man so oft, bis die grüne Farbe in den tiefsten blauen Ton übergegangen ist, was sich durch die jedesmalige Entnahme einer kleinen Probe, die man mittels eines Stahlspatels glatt streicht, rasch und sicher ermitteln läßt. Bei den Zylinderöfen betragen die einzelnen Mengen nicht mehr als je $^3/_4$ kg, bei den Muffeln etwa das dreifache, also 2 bis $2^1/_2$ kg Schwefel. Im übrigen ist die Behandlung der Öfen und des Röstgutes fast durchweg dieselbe wie bei den früher ausführlicher beschriebenen Verfahren, so daß wir im weiteren auf das dort Gesagte verweisen können.

Kieselreiches Ultramarin, wie schon früher bemerkt, ein Sodaultramarin, das in seinen Rohmischungen bis zu 10% vom Gewichte des Kaolins feingemahlene Kieselerde (Kieselgur, Infusorienerde) enthält, wird nicht wie die anderen Ultramarinsorten einer nachträglichen Behandlung mit Schwefel unterworfen, sondern in eigenartig gebauten Öfen unmittelbar aus seinen Rohmischungen gebrannt. Man verwendet dazu Tiegel- oder solche Öfen, bei denen das Gemenge in Steinkästen, welche bis zu 5000 kg Mischung auf einmal fassen, kalziniert wird. Die Steinkästen sind 5—6 m lang und 3—4 m breit, und in die Öfen so eingelassen, daß sie von der Flamme nach allen Seiten hin bestrichen werden. Die Mischung wird in die Kästen eingetragen, in einer 30—40 cm hohen Schicht ausgebreitet, mit feuerfesten Ziegelsteinen zugedeckt und dann un-

unterbrochen bis zu 3 Wochen lang dem Glühen unterworfen. Man erhält nach diesem Verfahren ein sehr tiefes und feuriges Ultramarinblau, das der Einwirkung des Alauns mehr widersteht als jede andere Ultramarinsorte. Ein Mangel dieses Produktes besteht jedoch darin, daß sein hoher Gehalt an freiem Schwefel es für manche Zwecke unbrauchbar macht.

5. Auslaugen (Waschen) des Ultramarinblaues, Naßmahlen, Schlämmen, Pressen und Trocknen.

Wie wir bei der Erklärung des Bildungsvorganges von Ultramarinblau gesehen haben, besteht dessen Verunreinigung nach dem Glühen hauptsächlich in einem größeren oder geringeren Gehalte an Glaubersalz, das durch Auslaugen entfernt werden muß. Es ist aber durchaus nicht gleichgültig, wie diese Behandlung ausgeführt wird, denn die Massen, mit welchen man in großen Ultramarinfabriken arbeitet, lassen eine Nutzbarmachung der erhaltenen Glaubersalzlaugen unbedingt als lohnend erscheinen. Das Auslaugen ist also in einer solchen Weise vorzunehmen, daß die gewonnenen Sulfatlösungen stark genug sind, um sie ohne erhebliche Kosten bis zur Kristallisation eindampfen zu können. Die zahlreichen Verfahren, die diese Bedingung alle mehr oder weniger vollkommen erfüllen, hier anzugeben, würde zu weit führen, und wir wollen daher nur eine Methode beschreiben, die ihrer Einfachheit halber in vielen Fabriken Anwendung findet und ein genügend klares Bild von der Auslaugebehandlung gibt.

Die Behälter, in denen die aus den Röstöfen kommende Ware ausgelaugt wird, sind einfache Filtrierkästen, aus 2½—4 cm starken Tannenbrettern zusammengefügt, 1½—2 m lang und 1—1½ m breit. Solcher Kästen bedarf man natürlich eine größere Anzahl, die in einem Raume mit Zement- oder Asphaltdiele reihenweise nebeneinander aufgestellt werden. Zwischen je 3 bis 4 Kästen läßt man einen geräumigen Durchgang frei, um bequem alle in der Nähe der Kästen erforderlichen Arbeiten verrichten zu können. Der feste Boden der Kästen ist entweder gerade, wie in der gewöhnlichen Art, oder aber er verläuft von beiden Längsseiten abwärts nach der Mitte zu leicht konisch (s. Fig. 58). Etwa 15—20 cm über dem Boden ist eine auf Leisten lose ruhende

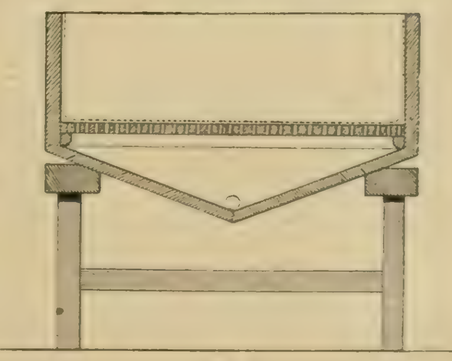


Fig. 58.

Einlage — ein zweiter, sogenannter „blinder" Boden — angebracht, der mit möglichst vielen 1 1/2 bis 2 cm großen Bohrungen versehen ist und den wichtigsten Teil des ganzen Apparates ausmacht, denn er bildet, mit einem starken Baumwollgewebe überzogen, das eigentliche Filter. Der Baumwollstoff wird innen ringsum an den Seitenwänden der Kästen in der Höhe von 3—5 cm vom blinden Boden an gerechnet mit kleinen Nägeln befestigt, die so nahe nebeneinander eingeschlagen werden, daß ein dichter Verschluß entsteht, und ein Durchsickern selbst der feinsten Teilchen Farbe vermieden wird. Dicht über dem festen Boden des Kastens (oder in der Spitze des Konus) ist auf einer Breitseite ein etwa 3 cm starkes Loch angebracht, das zum Ablassen der durchs Filter gegangenen Glaubersalzlaugen in untergestellte Gefäße dient. Mittels eines Holzhahnes oder eines einfachen konischen Zapfens kann die Öffnung geschlossen werden. Je drei solcher Kästen ruhen auf einem starken Holzgestell. Das Auslaugen des Rohultramarins wird in den Filterkästen, wie folgt, vorgenommen.

Wenn die aus dem Röstofen kommende Ware vollständig erkaltet ist, kann man sofort zum Auslaugen schreiten. Man übergießt zu diesem Zwecke eine Menge Ultramarinblau in einem kleinen Bottich mit möglichst wenig heißem Wasser (75—80° C.), rührt eine Zeitlang gründlich um und schüttet den entstandenen Brei durch ein Sieb in den nächsten Filterkasten. Sollte der Brei so steif ausgefallen sein, daß er nicht ohne größeren Zeitverlust durch das Sieb gerieben werden kann (mit einer Bürste), so setzt man noch Wasser zu, um durch eine dünnere Konsistenz die Arbeit zu beschleunigen. Auf diese Weise füllt man einen Filtrierkasten nach dem anderen, bis der vorhandene Vorrat an Farbe erschöpft ist. In großen Fabriken, wo oft 70—80 solcher Kästen im Gebrauche sind, legt man zwischen die in regelmäßigen Reihen aufgestellten Apparate Schienen, auf welchen ein flacher Rollwagen, der den oben erwähnten Bottich trägt, die Zufuhr zu den Kästen vermittelt.

Während nun die nasse Farbe bei vollkommener Ruhe in den Filtern lagert, sickert das in Lösung gegangene Glaubersalz durch den Filterstoff und sammelt sich in dem leeren Raume zwischen der losen Einlage und dem festen Boden des Kastens. Wenn die vollkommen klare Lauge eine Stärke von 15° Bé oder darüber zeigt, so kann sie ohne weiteres in kühlen Räumen zum Kristallisieren aufgestellt werden, fällt sie jedoch schwächer aus, so gelangt sie vorher in die Abdampfgefäße. Diese sind flache, zumeist eiserne Pfannen, welche die zum Eindampfen der Lösungen nötige Wärme indirekt von den Muffel- oder Röstöfen erhalten können. Ist die erste Glaubersalzlösung aus den Kästen entfernt, so wird die Öffnung über dem Boden wieder geschlossen und neues heißes Wasser über die Farbe gegossen. Es wiederholt sich derselbe Vorgang, nur erhält man diesmal auf alle Fälle eine weit schwächere Lösung als die erste war.

Diese Operation wird so lange fortgesetzt, bis dem Ultramarin der letzte Rest von Glaubersalz entzogen ist. Wenn man aufmerksam arbeitet, so gelingt es in den meisten Fällen, noch eine dritte Lösung zu erzielen, deren Eindampfen lohnend ist, die nachfolgenden Laugen sind jedoch schon so arm an Glaubersalz, daß auf ihre Verwertung verzichtet werden kann. Man läßt sie also, wenn man keine andere Verwendung dafür hat (etwa zur Fabrikation von Blanc fixe) in den Abflußkanal laufen.

Bevor nun die in den Filterkästen zurückbleibende Farbe weiter verarbeitet werden kann, hat man sich zu überzeugen, daß auch tatsächlich alles Natriumsulfat entfernt ist. Dies geschieht durch die Chlorbaryumprobe. Man füllt mit dem letzten Waschwasser ein Reagenzgläschen zur Hälfte voll und setzt zu der klaren, mit wenig Salzsäure angesäuerten Flüssigkeit einige Tropfen einer verdünnten Chlorbaryumlösung. Entsteht ein weißer Niederschlag, so enthält das betreffende Waschwasser noch Glaubersalz, die Farbe ist also noch nicht vollständig ausgewaschen. Zeigt sich nach dem Zusatze der Chlorbaryumlösung jedoch gar keine Veränderung oder nur eine schwache, weißliche Trübung, so kann man die Farbe als rein und damit das Auslaugen als beendet ansehen. Bei der Chlorbaryumprobe ist allerdings auch die Beschaffenheit des zum Auslaugen verwendeten Wassers zu berücksichtigen. Enthält dieses gelöste Sulfate (zumeist Gips), so entsteht auf Zusatz von Chlorbaryum im Wasser selbst ein weißer Niederschlag von Baryumsulfat, der aber selten über eine weißliche Trübung hinausgeht.

Die nun folgende Weiterverarbeitung des ausgewaschenen Ultramarinblaues besteht im Vermahlen in nassem Zustande. Während man früher zu diesem Zwecke ähnliche Mühlen, wie die Bleiweißmühlen, verwandte, bedient man sich dazu heute wohl ausschließlich der in Fig. 8 abgebildeten sogenannten Naßmühlen, deren Einrichtung auf Seite 40 näher beschrieben wurde. Hier sei nur noch bemerkt, daß es für die Ultramarinnaßmahlung vorteilhaft ist, wenn der Läufer nicht mehr als 18—20 Umdrehungen in der Minute macht. Je nach der Größe des Betriebes bedarf man einer größeren oder geringeren Anzahl solcher Naßmühlen, die entweder terrassenförmig zu je 3—4 Stück übereinander, oder auch in verschiedenen Reihen nebeneinander aufgestellt werden. Im ersteren Falle wird die zu mahlende dünnflüssige Farbe in die oberste Mühle eingetragen, fließt dann mittels einer Rinne in die nächste tieferstehende und so fort, bis sie aus der untersten in ein Sammelgefäß gelangt. Bei den reihenförmig nebeneinander angeordneten Naßmühlen mahlt jede die aufgegebene Menge Farbe für sich fein, so daß das fertige Mahlgut direkt in ein womöglich gemeinsames Sammelgefäß von der Mühle abgelassen werden kann.

Da beim Naßmahlen des Ultramarinblaues Natriumsilikat in Lösung geht, so ist es erste Bedingung, daß das zum Vermahlen be-

stimmte Wasser möglichst weich, d. h. frei von den gelösten Kalkverbindungen sei, welche das kieselsaure Natrium niederschlagen würden. Es bildet sich kieselsaurer Kalk, der das nachfolgende Schlämmen der Farbe hindern, wenn nicht gar unmöglich machen könnte. Man verwendet daher da, wo Dampfkraft zur Verfügung steht, was ja wohl immer der Fall ist, zu dieser Behandlung besser Kondenswasser, das man ohne besondere Kosten in genügender Menge aus der Dampfmaschine oder Heizanlage beschaffen kann.

Die auf jede Mühle aufzugebende Menge Farbe richtet sich natürlicherweise nach der Größe des Naßganges, das ist nach dem Durchmesser der Steine. Da es jedoch für den günstigen Erfolg des Mahlens nicht vorteilhaft erscheint, allzu große Mühlen zu verwenden, so kann man annehmen, daß sich die Gewichtsmenge des Mahlgutes bei den gebräuchlichen Maßen der Steine wohl kaum über 8—10 kg trockener Farbe für jeden Naßgang erhebt. In manchen Fabriken sogar weniger, nämlich 4—5 kg.

Bezüglich der Zeitdauer des Vermahlens lassen sich bestimmte Angaben nicht machen, sie hängt von der Beschaffenheit der Farbe ab. Für dunkle Ware genügt durchschnittlich eine zweistündige Mahldauer, für helle und feinste Sorten bemißt man sie jedoch gewöhnlich viel länger, abgesehen davon, daß unter Umständen eine zweite Mahlung erforderlich sein kann. Diese erfolgt allerdings nur dann, wenn nach dem Abschlämmen der feineren Teilchen der verbleibende Rückstand eine nochmalige Vermahlung lohnend erscheinen läßt.

Bei der richtigen Handhabung der Naßgänge ist zu beachten, daß die Steine nach dem Aufgeben des Farbenteiges nicht sofort so stark zusammengeschraubt werden dürfen, daß sie schleifen. Diese Stellung muß vielmehr erst ganz allmählich, etwa im Verlaufe einer Stunde, herbeigeführt werden.

Um die fortschreitende Feinheit des Mahlgutes während der Vermahlung beurteilen zu können, zieht man mit einem Holzstäbchen von Zeit zu Zeit kleine Proben, die man auf weißes Filtrierpapier tupft. Den entstandenen Tropfen trocknet man, ohne ihn weiter zu berühren, möglichst rasch aus. Zeigt er dann eine merklich glänzende Oberfläche, so ist die Farbe gewöhnlich fein genug. Hat man bei allen Mühlen die gleiche Feinheit der Farbe erzielt, so wird sie in das gemeinsame Sammelgefäß, am zweckmäßigsten einen entsprechend geräumigen Holzbottich, geleitet und hier 36—48 Stunden der Ruhe überlassen.

Die nun folgende Behandlung bezweckt, die durch das Naßmahlen erzielten feineren Teilchen der Farbe von den stets vorhandenen härteren und darum schwieriger vermahlbaren zu trennen. Dies erreicht man durch das Schlämmen, das ebenso wichtig ist und Geduld und Aufmerksamkeit erfordert.

Die im Sammelbottich befindliche Farbe läßt in den 36 bis

48 Stunden der Ruhe den größten Teil des Blaues zu Boden gehen. Die darüber stehende blaue Flüssigkeit, welche die feinsten Teilchen der Farbe suspendiert enthält, wird in einen Bottich geschöpft, wo sie so lange verbleibt, bis sich das feinverteilte Blau vollständig abgesetzt hat. Dieser feine Schlamm wird dann später mit den übrigen Schlämmprodukten vereinigt. Da das Ultramarinblau zu denjenigen Körperfarben gehört, die sich in feinverteiltem Zustande, mit Wasser verrührt, ungemein fest auf dem Boden der Gefäße absetzen, so ist es, wenn das vorher beschriebene Auswaschen und Naßmahlen des Rohultramarins in richtiger Weise vorgenommen wurde, gewöhnlich nötig, die im Sammelgefäße abgestandene Farbe, die nun weiter geschlämmt werden soll, mit meißelartigen Eisenstangen vom Boden des Sammelgefäßes loszulösen. Der ausgebrochene Teig, der so steif ist, daß er sich leicht bröckeln läßt, wird gleichmäßig auf eine Anzahl Schlämmbottiche derart verteilt, daß auf jeden Bottich von 1 m innerer Höhe und 1 m Durchmesser etwa 100 kg Farbe, trocken berechnet, kommen. Die Schlämmbottiche werden zu drei Viertel ihres Inhaltes mit weichem, am besten destilliertem (Kondens-) Wasser gefüllt, und die feuchte Farbe dann einfach hineingebröckelt, bis sie vollkommen gleichmäßig im Wasser verteilt ist. Genau in derselben Weise verfährt man mit allen Bottichen, welche man zum Schlämmen der vorhandenen Partie Farbe nötig hat. Mit diesem erstmaligen Aufschlämmen des Ultramarinblaues bezweckt man die Trennung der gröbsten Teilchen, die nun infolge der weit größeren Verdünnung des Teiges viel rascher zu Boden gehen, von den feineren, weshalb man schon nach zweistündigem Stehen der Flüssigkeiten mit dem Abschöpfen in andere Bottiche beginnen kann. Hier braucht dann die Farbe schon bedeutend mehr Zeit, etwa 5—6 Stunden, bis sie sich so weit gesetzt hat, daß eine neuerliche Trennung der verschiedenen Feinheitsgrade durch Abschöpfen stattfinden kann. Man nimmt nach Verlauf von 12 Stunden eine dritte und gewöhnlich letzte Abschöpfung vor und hat auf diese Weise in je 4 Bottichen Rückstände von Ultramarinblau in sehr verschiedenen Feinheitsgraden, so zwar, daß der erste Schlämmbottich die gröbsten Partikelchen, der vierte oder letzte dagegen die Farbe in so fein verteiltem Zustande enthält, daß ein gründliches Absetzen auf die beschriebene Art überhaupt nicht mehr erfolgt. Man muß daher diese Partie mit Salzlösungen niederschlagen und verwendet hierzu Kalkmilch, Tonerdesulfat, Alaun, verdünnte Mineralsäuren usw., die man unter anhaltendem Umrühren zusetzt. Nachdem der entstandene Niederschlag zu Boden gegangen, wird die überstehende Flüssigkeit durch Heber entfernt und der erhaltene Blauteig abgepreßt. Mit dem Inhalte der vierten Schlämmkufe vereinigt man gewöhnlich auch die anfangs vom Sammelbottich abgeschöpfte Flüssigkeit, um sie gleichzeitig mitzufällen.

Der eben beschriebene Schlämmvorgang wird natürlich in den

Ultramarinfabriken ganz systematisch durchgeführt. Die Schlämmbottiche werden in Reihen staffelförmig übereinander aufgestellt, so daß die Flüssigkeiten bequem in die tieferstehenden Bottiche abgelassen werden können, bis sie schließlich in die untersten Bottiche gelangen, in denen dann die Abscheidungen mit den Salzlösungen vorgenommen werden. Die in den obersten Gefäßen verbleibenden groben Sätze werden vereinigt, nochmals gemahlen und danach neuerdings entweder für sich oder mit anderen gleichgefärbten Partien zusammengeschlämmt. In derselben Weise werden die aus der zweiten Reihe der Schlämmbottiche kommenden Rückstände zusammengegeben und für sich weiter behandelt, d. h. gepreßt, getrocknet und gesiebt. Dasselbe geschieht mit den Bodensätzen der vorletzten und letzten Bottichreihe, so daß die von einem Brande aus den Röstöfen kommende Ausbeute Rohultramarinblau in drei scharf getrennte Sorten von verschiedener Feinheit und oft auch Tönung zerlegt wird. Je nach der gewünschten Feinheit des darzustellenden Ultramarinblaues können natürlich auch die Rückstände der zweiten und dritten Bottichreihe wiederholt naß vermahlen und danach jedesmal geschlämmt werden, bis man schließlich ein einheitliches Produkt von solch feiner Vermahlung erhält, daß ein freiwilliges Absetzen der Farbe nicht mehr stattfindet und die ganze Partie mit einer der obengenannten Salzlösungen abgeschieden werden muß.

Das Trocknen des auf die beschriebene Art erhaltenen Ultramarinteiges geschieht in sehr verschiedener Weise, und zwar insofern, als man diese Behandlung einerseits in regelrechten Trockenräumen, die mit allen modernen Ventilations- und Heizvorrichtungen versehen sind, vornimmt, anderseits aber auch dabei die verfügbare Wärme und die gewöhnlich sehr umfangreiche Deckenfläche der Röstöfen benützt. Im ersteren Falle bedient man sich gewöhnlich geplatteter Trockenherde, die für sich geheizt werden und auf welchen eiserne, innen emaillierte Trockenpfannen mit der nassen Farbe zur Aufstellung kommen. Diese Art Trockeneinrichtung erfordert eine besonders aufmerksame Bedienung, da jede Überhitzung, wodurch das Blau leicht grünstichig wird, auf das strengste vermieden werden muß. Den Trockenherden gebührt aber entschieden der Vorzug einer unverhältnismäßig größeren Leistungsfähigkeit. In vielen Fabriken werden jedoch auch die vorher erwähnten Trockenpfannen auf entsprechend breiten und festen eisernen Trockengestellen in besonderen Trockenstuben, welche mit direktem Dampfe geheizt werden, aufgestellt, wobei sich der Trockenvorgang allerdings weit langsamer als auf den Trockenherden abwickelt. Freilich erhält man dann gewöhnlich auch ein etwas weicheres Produkt.

Zum Trocknen des Blauteiges auf der Oberfläche der Röstöfen sind deren Boden mit gußeisernen Platten von 1—1,5 cm Stärke

ganz gleichmäßig und vor allem vollkommen rauchdicht abzudecken, so daß eine ebene Fläche ohne die geringsten Vorsprünge entsteht. Die Zuleitung der Wärme geschieht durch einen Kanal, der, vom Heizraume des Röstofens ausgehend, im Zentrum der Trockenfläche endigt. Von hier aus werden dann die Heizgase durch kleinere Kanäle unmittelbar unter den Eisenplatten nach allen Seiten der Trockenfläche geführt. Durch eine gemeinsame Verbindung aller Kanäle mit dem Hauptschornsteine entweichen schließlich die Feuerungsgase ins Freie. Infolge dieser einfachen Anordnung ist es möglich, an allen Punkten der Trockenfläche eine gleichmäßige Temperatur zu erzielen, wodurch wiederum der Verlauf des Trockenprozesses ein äußerst regelmäßiger wird.

In manchen Fabriken wird auch ein großer Teil des Ultramarinblaues in Luftschuppen getrocknet, die entweder direkt im Freien oder an geeigneten, leicht zugänglichen Stellen auf den Dächern der Fabrikgebäude errichtet werden. Um die aufgestellte Farbe gegen den etwa eindringenden Regen zu schützen, teils um eine gleichmäßige und wirksame Luftbewegung aufrecht erhalten zu können, sind in den Seitenöffnungen der Schuppen verstellbare Jalousien angebracht.

6. Mahlen, Sichten und Mischen des Ultramarins.

Das auf die eine oder die andere Art getrocknete Ultramarinblau bildet in diesem Zustande mehr oder weniger harte Brocken und muß nun behufs Überführung in die Pulverform, in welcher es ausschließlich in den Handel gelangt, gemahlen und gesiebt werden. Auch diese Behandlung wird in den Fabriken auf sehr verschiedene Weise durchgeführt. Man kann so ziemlich alle Maschinen, die zum Zerkleinern der Farben im allgemeinen dienen, in den Ultramarinfabriken mit mehr oder weniger günstigem Erfolge arbeiten sehen. Für mittelfeine Ware eignet sich, wenn die Ultramarinblaubrocken nicht allzu hart sind, wohl am besten der in Fig. 59a und 59b abgebildete Chasseur, dessen Einrichtung nach der zu Fig. 41 (S. 96) gegebenen Beschreibung der Zentrifulgalsichtmaschine leicht verständlich ist. Bei sehr harten Rohultramarinsorten ist jedoch die Arbeit mit dieser Sichtmaschine, besonders wenn es sich darum handelt, eine feinere Ware zu erzielen, insofern eine etwas umständliche, als dabei die Siebe öfters gewechselt werden müssen, was mitunter recht erheblichen Zeitverlust verursachen kann.

Die sehr feinen Ultramarinsorten, wie sie in der Papier- und Buntpapierfabrikation, sowie zu vielen anderen Zwecken Verwendung finden und zu welchen vorzugsweise die durch Fällung gewonnenen Produkte gehören, werden, nachdem die Stücke auf leichten Kollergängen oder Walzenmühlen vorgequetscht sind, auf kleinen Mahlgängen, nötigenfalls wiederholt gemahlen und dann in Zentrifugalsichtmaschinen oder auf Beutelschlagwerken zu einem

unfühlbaren Pulver versiebt. Auch die Kugelmühlen mit selbsttätiger Aussiebung leisten, hauptsächlich in größerem Format, bei der Zerkleinerung härterer Ultramarinsorten ganz Vorzügliches, wozu

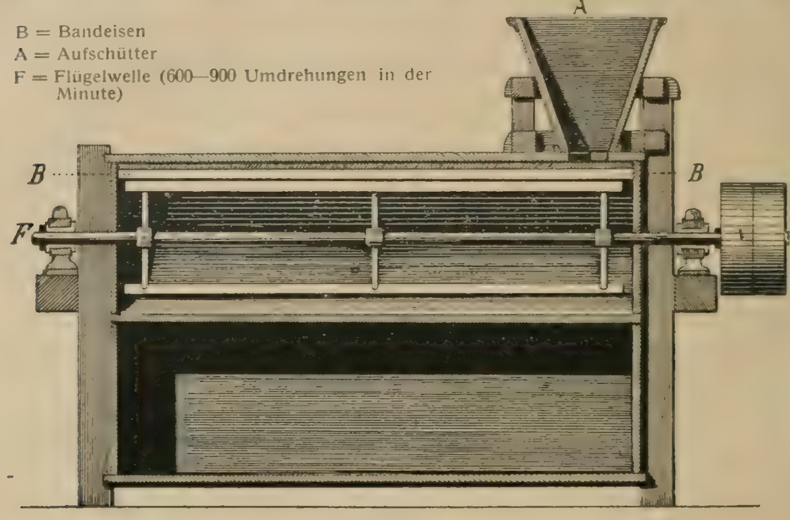


Fig. 59a.

außerdem noch der Umstand beiträgt, daß eine Vorzerkleinerung nicht stattzufinden braucht. Es ist selbstverständlich, daß man bei größerer oder sehr großer Produktion mehrere Maschinen aufstellen muß, um einen regelmäßigen Betrieb aufrecht erhalten zu können.



Fig. 59b.

S = Sieb
B = Bandeisen
F = Flügelwelle.

Da es beim besten Wollen und Können des Fabrikanten nicht im Bereiche der Möglichkeit liegt, immer Ware von demselben Aussehen und Feuer aus den Röstöfen zu erzielen, die Kundschaft aber selbstverständlich stets die gleichgefärbte Ultramarinsorte für ihre Zwecke fordert, so müssen die von verschiedenen Bränden stammenden Produkte nach dem Sichten in solchen Mengenverhältnissen gemischt werden, daß die als Typ aufgestellten Verkaufssorten sowohl in Qualität als auch in Färbung die gleichen bleiben. Zu diesem Zwecke stellt man erst die Mengenverhältnisse, in welchen die verschiedenen Rohstoffe zur Erreichung einer vorliegenden Sorte zu mischen sind, durch

Vorversuche im kleinen fest und führt dann die Arbeit im großen aus. Da sich die Bestandteile bereits im pulverförmigen Zustande befinden, genügt es, nachdem die abgewogenen Mengen in einem entsprechend großen Kasten aus Holz oder Eisen gründlich vorgemischt sind, diese Mischung nochmals durch eine Sichtmaschine zu lassen. Die Mischung ist dann in den meisten Fällen eine so vollständige, daß sie ein durchaus einheitliches Produkt darstellt.

Zur Herstellung geringerer Ultramarinblausorten erhalten die reinen Sorten einen bestimmten Zusatz von Leichtspat (Gips, Lenzin), dessen Menge, je nach dem Preise der zu erzielenden Ultramarinmarke, zwischen 10 bis 50% variiert. Da sich der Leichtspat als ausgeprägt kristallinischer Körper von rein weißer Farbe nur schwer mit anders gefärbten Substanzen so innig mischen läßt, daß das Gemisch dem bloßen Auge als ein einheitlich gefärbtes Produkt erscheint, und bei Ultramarinblau, das gegenüber anderen Farben ohnehin keine besonders große Deckkraft besitzt, das Vermischen in trockenem Zustande beider Substanzen geschehen muß, so gestaltet sich diese Arbeit gewöhnlich recht umständlich und erfordert vollste Aufmerksamkeit. Dazu kommt noch, daß sich durchaus nicht jede Ultramarinsorte zum direkten Vermischen mit Schwerspat eignet, weshalb man in der Auswahl der Abstufungen besonders vorsichtig sein muß, um nicht Mischungen zu erzielen, die sich später als schwer verwertbar erweisen. Es sind naturgemäß die dunklen und von diesen vorzugsweise wiederum die rotstichigen, seltener die grünstichigen Ultramarinsorten, die durch einen größeren Zusatz weißer Substanzen (Leichtspat oder ein anderes Material) eine erhebliche Aufhellung erleiden, die oft so weit geht, daß sie wegen ihres mißfarbigen Aussehens nicht mehr als Handelsware gelten können. Man muß daher besondere Mittel anwenden, um diesen für das feurige Aussehen der so entstehenden Mischungen ungünstigen Ausfall wieder zu decken; man erreicht dies dadurch, daß man zugleich mit dem Leichtspat eine gewisse Menge hygroskopischer Stoffe beimischt, die das gewonnene Produkt bleibend feucht erhalten und damit die aufhellende Eigenschaft der weißen Zusätze so gut wie vollständig aufheben. Als solche Stoffe finden hauptsächlich technisches Glyzerin, seltener abgelagerter Sirup in den Ultramarinfabriken allgemein Anwendung. Man verfährt dabei am einfachsten wie folgt: Angenommen, man habe 400 kg einer Ultramarinsorte, welche 20% Leichtspat enthalten soll, herzustellen, so daß also die Mischung aus 80 Teilen Leichtspat und 320 Teilen grünstichigem Ultramarin bestehen würde. Man mischt vorerst die 80 Gewichtsteile Gips, um ihn zunächst einmal gleichmäßig anzufärben, mit etwa 20 Teilen feinster, niedergeschlagener Farbe recht gründlich durch und läßt dann das erhaltene Gemisch, wenn nötig, einigemal durch einen Mahlgang laufen, bis eine auf Papier aufgestrichene Probe ein einheitlich gefärbtes blaues Pulver darstellt.

Dieses läßt sich nun in solcher Form viel leichter, d. h. ohne weitere Mahlung, mit dem übrigen Ultramarin mischen. Man breitet es auf einer gereinigten Stelle des Fußbodens zu einer gleichmäßigen Schicht aus, begießt diese mit etwa 30 Teilen einer Flüssigkeit, welche aus 10 Teilen Glyzerin oder Sirup, oder beiden zusammen, und 20 Teilen Wasser besteht. Danach schaufelt man die angefeuchtete Masse wiederholt gründlich um. Das Benetzen geschieht am zweckmäßigsten mit einer gewöhnlichen Gießkanne mit Seiher (Brause). Nachdem die Masse durch das Umschaufeln ganz gleichmäßig durchfeuchtet ist, siebt man sie, am besten mit der Hand, durch ein weitmaschiges Sieb, breitet sie von neuem aus und läßt sie dann bis zum anderen Tage ruhig liegen. Hierauf bearbeitet man das feuchte Gemisch in einer Schlagmühle oder treibt es durch ein Lattensieb, bis man überzeugt ist, daß keine trockenen Teilchen mehr vorhanden sind. Die so vorbereitete Masse kann nun ohne weiteres mit dem reinen Ultramarinblau in jedem Verhältnis gemischt werden. Man teilt die abgewogene Menge Ultramarin, in unserem Falle also 320 kg, in zwei gleiche Teile, fügt der feuchten Masse vorerst einen Teil zu und sorgt in der vorher beschriebenen Weise durch fleißiges Umschaufeln für eine möglichst innige Mischung der Produkte. Das entstandene Gemisch ist dann wiederum durchzusieben; da es aber jetzt schon weniger feucht ist, so kann man hierzu ein bedeutend feineres Sieb wählen. Nachdem die Ware weitere 12 Stunden lagerte, wird sie in derselben Weise mit der zweiten Hälfte des reinen Ultramarins gemischt und von neuem gesiebt, diesmal jedoch durch das feinste Sieb, welches die feuchte Masse eben noch ohne Schwierigkeiten durchläßt. Auf diese Weise erzielt man ein Gemisch, das sich in seinem Äußeren durch nichts von dem reinen Ultramarin unterscheidet, auch dann nicht, wenn es noch längere Zeit lagert, wodurch es, obgleich der größte Teil des beigemischten Wassers verdunstet, eher noch satter in der Farbe wird. Wenn auch diese gemischten Sorten, wie es jetzt tatsächlich immer der Fall ist, von den Fabrikanten als geringere Ware bezeichnet und zu einem entsprechend niedrigeren Preise verkauft werden, so kann von einer eigentlichen Verfälschung keine Rede sein, um so weniger, als solche Marken zu vielen Zwecken ohne Anstand (z. B. zu billigen Anstrichen) Verwendung finden können. Anders verhält sich jedoch die Sache, wenn, was in neuerer Zeit häufiger zu geschehen scheint, Leichtspat oder andere billige weiße Materialien mit blauen Teerfarbstoffen angefärbt, und diese Surrogate den reinen Ultramarinsorten zugemischt werden. Dadurch können Produkte entstehen, die gegenüber dem echten Ultramarin minderwertige Eigenschaften aufweisen und deshalb mit einer Verfälschung gleichbedeutend sind. Statt Glyzerin und Wasser zuzusetzen, verbessert man das Aussehen des Ultramarins — und auch anderer Farben — zuweilen durch einen geringen Zusatz von Vaselin, mit

dem die Farbe durch Vermahlen aufs innigste gemischt wird. Feuchte oder fettige Stoffe erscheinen dunkler als trockene.

Für die Buntpapierherstellung wird ein Ultramarin in wässerigem Teig, sogen. Teigblau auf den Markt gebracht, das aus dem oberen Satze besten Sodablaues durch wiederholtes Naßmahlen und Schlämmen, Bearbeiten in der Teigknetmaschine und Verreiben zwischen Steinwalzen gewonnen wird.

Für die Prüfung des Ultramarins gibt Hoffmann[1] folgende Regeln: Als Vergleichsobjekte dienen feststehende Typenmuster. Um das Feuer und die Tiefe, die Farbenintensität zu prüfen, verstreicht man eine kleine Probe des zu prüfenden Ultramarins mit einem polierten Metall- oder Hornspatel zu glatter Schicht auf weißem Papier, legt eine kleine Probe des Typenmusters auf diese Schicht und drückt sie glatt mit dem Spatel an. Stimmen beide Farben überein, so wird man sie nicht voneinander unterscheiden können, bei Unterschieden in der Färbung dagegen wird die Typenprobe sich als dunkler, heller, feuriger, röter, grünstichiger oder matter — je nach dem Ausfall des Produktes — leicht erkennen lassen; diese Prüfung ist eine sehr scharfe. Nach Wunder kann man auch das Spektrum benützen, indem man die zu prüfenden Farben in farblosem Firnis angerieben, auf Glas aufträgt und die Absorptionsspektra beobachtet. Die Feinheit prüft man, indem man eine Probe der Farbe mit dem Finger auf nicht zu glattem Papier ausstreicht, je feiner die Farbe ist, um so länger wird der Strich sich ausziehen lassen.

Die Färbekraft wird durch Mischen gleicher Mengen der zu vergleichenden Proben mit gleicher Menge Kaolin in einer Reibschale bestimmt, die stärker gefärbte Mischung enthält das farbkräftigere Ultramarin.

Um die Alaunbeständigkeit („Säurebeständigkeit") zu prüfen, übergießt man in einem Reagenzglase eine kleine Probe Ultramarin mit viel starker Alaunlösung und schüttelt öfter um. Man beobachtet nun, wie schnell oder wie langsam durch die fortschreitende Zersetzung das Verblassen der Farbe eintritt und vergleicht wiederum mit den in derselben Weise behandelten Typenmustern. Die Feinheit des Farbpulvers spielt hierbei übrigens eine wesentliche Rolle. Alaunbeständige Ultramarine finden besonders in der Papierfabrikation Verwendung. Ob ein Ultramarin mit blauen Teerfarbstoffen geschönt ist, erkennt man durch Ausschütteln einer Probe mit Wasser und Alkohol meist sehr schnell. Die Feststellung sonstiger Zusätze und Beschwerungsmittel erfordert eine eingehende chemische Analyse. Besonders charakterisiert ist Ultramarin dadurch, daß es beim Übergießen mit verdünnten Säuren sich unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff entfärbt.

---

[1] Dr. R. Hoffmann, Ultramarin. (Vieweg & Sohn, Braunschweig.)

Eine einfache Probe, Ultramarin auf seine Reinheit zu prüfen, besteht darin, daß man eine Probe mit destilliertem Wasser auskocht, die filtrierte wässerige Lösung in zwei Teile teilt, deren einer mit Bleiessig, der andere mit Chlorbaryumlösung versetzt wird. In beiden Fällen müssen die Lösungen klar bleiben. Über die Analyse des Ultramarins findet man Näheres in Lunge, Untersuchungen, Band II.

Unter „Ultramarinkrankheit" versteht der Kunstmaler die Erscheinung, daß in Öl angeriebenes und in dicker Lage aufgetragenes Ultramarin im Laufe der Zeit zuweilen blind und weißlich wird, bei schwächerem, lasierendem Auftrag tritt die Erscheinung selten auf; wenn Mischungen von Ultramarin und Weiß vermalt werden, soll sie nie auftreten; nach Gussow bei künstlichem Ultramarin überhaupt nicht.

Die Zusammensetzung und chemische Konstitution des Ultramarins zu ergründen, ist in exakter Weise noch nicht möglich gewesen, auch ist es noch nicht gelungen, die Ultramarinverbindungen in verbürgt reinem Zustande darzustellen. Ebensowenig kennt man die Ursache der Farbenbildung dieses Körpers, der sich — abgesehen von dem hellgelben Schwefel — aus lauter farblosen Substanzen zusammensetzt, und besonders ist auch die Rolle, die der Schwefel spielt, noch sehr wenig geklärt.

Der Vollständigkeit wegen seien hier einige Worte über violettes und rotes Ultramarin angefügt. Das violette Ultramarin ist keine selbständige Verbindung, sondern eine Mischung aus blauem und rotem und entsteht als Mittelstufe bei der Darstellung des letzteren aus dem ersteren durch Einwirkung von Salmiak. Das Grundprinzip der Bildung beruht auf der Einwirkung trockener Salzsäure und Sauerstoffs bei 150—180° auf blaues Ultramarin, dem auf diese Weise Natrium als Chlornatrium entzogen wird. Nach Grünzweig mischt man Sodablau mit etwa 5% Salmiak und vermahlt die Mischung. Diese läßt man dann im Herdofen bei ca. 150° 24 Stunden lang unter etwa alle halbe Stunden zu wiederholendem Umrühren lagern, wobei Ammoniak und unverbrauchter Salmiak verdampft. Dabei geht das Blau allmählich in ein erst schmutziges, später immer reiner werdendes Violett über. Nach Ablauf von 24 Stunden wird die violette Mischung noch weitere 4 Tage in einer anderen Ofenabteilung bei etwa 130° erhitzt, worauf das Violett fertig ist und entweder zur Rotdarstellung verwendet werden kann, oder zum Verkaufe noch einer Wasch- oder Mahlbehandlung unterworfen wird.

Zur Rotdarstellung wird das Violett in einen mit Mantel umgebenen Eisenzylinder gegeben, der im Innern ein Rührwerk enthält. Durch den Raum zwischen Mantel und Zylinder wird Heizdampf geleitet, der den Inhalt des Zylinders auf etwa 150° erhitzt. Sodann leitet man getrocknetes Salzsäuregas über das durch das

Rührwerk in Bewegung erhaltene Violett, wobei, unter richtiger Abmessung der Mengenverhältnisse, eine völlige Absorption des Salzsäuregases unter allmählicher Entwicklung der roten Farbe im Laufe einiger Stunden eintritt. Nach Fertigstellung wird das Rot in alkalischem Wasser gewaschen, getrocknet und gemahlen. Um den Farbton reiner und satter mit Blaustich zu erhalten, wird das anfangs etwas gelbliche Rot einige Tage in dünner Schicht der Luft ausgesetzt.

Wird rotes Ultramarin über 360° erhitzt oder findet die Einwirkung von Salzsäuregas bei höherer Temperatur, als angegeben, statt, so bildet sich sehr schnell gelbes Ultramarin.

Beim Übergang von Blau in Violett nach dem geschilderten Verfahren wird dem Blau Natrium und Schwefel entzogen, während es Sauerstoff aufnimmt; beim Weiterbehandeln des Violetts mit Salzsäuregas in Gegenwart von Luft bleibt der Schwefelgehalt derselbe, es wird aber noch mehr Natrium entzogen und noch mehr Sauerstoff aufgenommen. Beim Übergang in Gelb tritt nochmals eine Verminderung des Schwefels ein.

Irgendwelche größere Bedeutung für die Praxis haben diese violetten, roten und gelben Modifikationen nicht zu erlangen vermocht. Ihr Chemismus ist sehr wenig aufgeklärt, und es erübrigt daher, weiter an dieser Stelle auf diese Produkte einzugehen[1].

d) Blaue Kobaltfarben.

Die Glieder dieser Farbengruppe finden gegenwärtig als Farben im eigentlichen Sinne des Wortes nur noch eine beschränkte Anwendung, weil sie einesteils durch neuere, in der Farbwirkung viel kräftigere Produkte, vollständig ersetzt sind, anderenteils aber auch deshalb, weil ihr hoher Preis schon von jeher einer allgemeineren Verwendung sehr im Wege steht.

Die blaugefärbten Kobaltverbindungen, wie wir sie unter der Bezeichnung Smalte, Königs- oder Kobaltblau, Leythnerblau, Dumontsblau, Thenardsblau, Coelin, Bleu céleste usw. im Handel kennen, dürfen nicht als Farben in der allgemeinen Auslegung des Wortes angesehen werden, denn es sind eigentlich gefärbte Glasmassen, die erst infolge ihrer zumeist sehr feinen Mahlung ein farbenähnliches Aussehen annehmen. Es ist daher einleuchtend, daß diesen Verbindungen nicht diejenigen Eigenschaften, welche wir in erster Linie von Farben zu verlangen gewohnt sind, im vollen Maße zukommen können, nämlich neben der Lebhaftigkeit des Tones auch eine hinreichende Deckkraft. Diese vornehmste Eigenschaft geht

[1] Eingehendere Mitteilungen über Ultramarin findet man in Dr. R. Hoffmann, Ultramarin (Braunschweig, Vieweg); ferner in Rose, Mineralfarben (Leipzig, Spamer) und Fabrikation der Ultramarinfarben von Laurenz Bock (Knapp, Halle a. S.). Ältere Werke von Lichtenberger 1865. Heinze 1879. Fürstenau 1880.

den blauen Kobaltfarben denn auch gänzlich ab, weshalb ihre Anwendung, wenn wir von ihrem kaum nennenswerten Verbrauch als Künstlerfarben absehen, zu Öl- oder Lackanstrichen gleich Null ist. Allerdings besitzen sie, vermöge ihrer chemischen Zusammensetzung, eine hervorragende Beständigkeit gegen alle möglichen Einflüsse, besonders aber gegen hohe Temperaturen, Eigenschaften, die ihre Anwendung zum Färben von Glasflüssen in der Töpferei, in der Fabrikation von Steinzeug, Emaille, Majolika, sowie der Glasindustrie usw. ermöglichen, worauf sich wohl hauptsächlich ihre bis heute noch betriebene fabrikmäßige Herstellung gründet.

Zur Erzeugung der Kobaltfarben, auch der nichtblauen, dienen ausschließlich die Erze des Kobalts, welche, unvollständig geröstet, unter dem Namen Zaffer oder Safflor im Handel und in der Technik bekannt sind. Sie werden hauptsächlich aus Glanzkobalt gewonnen und bestehen im wesentlichen aus Kobaltoxyd neben wechselnden Mengen von Arsen, Nickel, Kupfer, mit Spuren von Mangan- und Wismutoxyd usw. Man unterscheidet, je nach der Reinheit der Kobalterze, d. h. je nach der Höhe des Gehaltes an Kobaltoxyd, feine, mittlere und ordinäre (arme) Safflore. Im Handel bezeichnet man diese drei Sorten wohl auch einfach mit Buchstaben, und zwar die feinen mit FS oder FFS, die mittleren mit MS und die ordinären mit SO oder OS.

Das Rösten der Kobalterze wird in Flammöfen vorgenommen und bezweckt zunächst nur eine Oxydation der Metalle zu Oxyden oder Sulfaten, wobei in geringerem Maße nebenher auch eine Bildung von Metallsulfiden und Metallarseniden stattfinden kann. Bei den arsenreicheren Kobalterzen bildet sich aber auch durch die Oxydation des Arsens eine größere oder geringere Menge arseniger Säure, eine Verbindung, die unter dem Namen Arsenik bekannt ist. Um diese als Sublimat auffangen zu können, sind die Flammöfen mit Abzugskanälen versehen, in welchen das Sublimationsprodukt sich infolge der daselbst herrschenden niedrigeren Temperatur niederschlägt.

Smalte oder Eschel (Streublau).

In den ältesten ägyptischen Grabpyramiden sind blaue Gläser und Glasuren gefunden worden, von denen Davy nachwies, daß sie mit Kobalt gefärbt sind. Die Smalte oder Eschel ist seit der Mitte des 16. Jahrhunderts bekannt, um welche Zeit sie nachweislich von Schürer zuerst dargestellt wurde. Als dieser sein Geheimnis nach England verkaufte, entstanden daselbst die ersten Smaltemühlen, die aber ihren ganzen Bedarf an Kobalterzen aus Sachsen bezogen und bald wieder eingingen, nachdem Kurfürst Johann I. die Ausfuhr dieser Mineralien verbot und die ersten, noch heute bestehenden Blaufarbenwerke in Schneeberg i. S. anlegte.

Die fabrikmäßige Herstellung der Smalte gründet sich auf die Eigenschaft des Kobaltoxyduls, beim Zusammenschmelzen mit

Kieselsäure und Kali tiefblau gefärbte Glasflüsse zu bilden, die dann durch Pulverisieren und nachfolgendes Schlämmen in einen so fein verteilten Zustand übergeführt werden, daß sie sich wie Farben verwenden lassen. Die Fabrikation der Smalte zerfällt also in zwei gesonderte Arbeitsgänge: das Schmelzen und das nachherige Zerkleinern der Schmelzprodukte.

Bevor wir zur Beschreibung des Schmelzens übergehen, ist es nötig, das Wissenswerteste über die Zusammenstellung des Glassatzes selbst, wenn auch nur in gedrängter Form, anzugeben. Die Kieselsäure wird dazu meist nur in Gestalt von Quarz verwendet, der für diese Zwecke möglichst frei von tonigen oder kalkhaltigen Beimischungen sein soll, weil diese den Glasfluß trüben und unreine Farben bilden würden. Als alkalisches Flußmittel dient zu den Kobaltfarben ausschließlich Kali in Form von Pottasche (Kaliumcarbonat), zuweilen aber auch Kaliumsulfat. Die entsprechenden Natriumverbindungen, also Soda oder Glaubersalz, obgleich billiger als die Kaliumsalze, sind deshalb zur Herstellung des Glassatzes nicht verwendbar, weil sie mit dem Kobaltoxydul blauviolettgefärbte, an Stelle der mit Kali erzielten reinblauen Glasflüsse bilden.

Es ist bei der Zusammenstellung des Glassatzes von größter Wichtigkeit, daß nur das Kobaltoxydul die färbende Substanz im Glasflusse ausmache, denn hiervon hängt einzig und allein die Reinheit der entstehenden Färbungen ab, die dann natürlich auch um so tiefer ausfallen, je mehr Kobaltoxydul als solches in der Mischung enthalten ist. Da jedoch auch die übrigen, im Zaffer vorhandenen Metalle, unter diesen besonders Eisen und Kupfer, gefärbte Glasflüsse liefern, so würde durch deren Gegenwart die Bildung reinblauer Farben erheblich gestört werden, weshalb man dafür Sorge tragen muß, die schädliche Wirkung dieser Metalle im Glasflusse so gut als möglich zu verhindern. Dies geschieht dadurch, daß man dem Glassatze eine dem Gewichte der angewendeten Kobalterze gleiche Menge Arsenik zusetzt, der, wie oben beschrieben wurde, durch Sublimation beim Rösten der Kobalterze gewonnen wird. Die arsenige Säure bindet dann im Verlaufe des Schmelzprozesses die Metalle, Eisen, Nickel, Kupfer usw., unter Bildung der entsprechenden Arsenide, die sich infolge ihres hohen spezifischen Gewichtes aus der flüssigen Glasmasse abscheiden und am Boden der Schmelzhäfen ansammeln. Der ausgeschiedene Regulus, Kobaltspeise genannt, enthält so ziemlich alle Metalle[1], welche die färbende

[1] Nach R. Wagner besteht die Kobaltspeise aus:

Nickel	48,20	Teile
Kobalt	1,63	„
Wismut	2,44	„
Eisen	0,65	„
Kupfer	1,93	„
Arsen	42,08	„
Schwefel	3,07	„

Wirkung des Kobaltoxyduls im Glasflusse nachteilig beeinflussen könnten, und man darf daher von der regelrechten Ausscheidung der „Speise" auf einen günstigen Verlauf der ganzen Schmelzbehandlung schließen. Nickel erzeugt eine violette, Wismut eine grünlichbraune, Eisen eine schmutzige Färbung, dagegen ist die Anwesenheit von Arsen einer lebhaften Färbung förderlich.

Das Schmelzen des Glassatzes wird in denselben Öfen vorgenommen, wie sie in der Glasfabrikation allgemeine Verwendung finden. Es sind dies stehende Flammöfen mit direkter Feuerung, in welchen der Schmelzraum oberhalb des Heizraumes liegt. Der Form nach ist der Schmelzraum entweder viereckig (rechteckig) oder oval, in jedem Falle schließt er aber oben mit einer spitzen oder flachen Wölbung ab, die Kuppe oder Kappe genannt wird. Die Ofensohle wird in der Richtung gegen die Schmalseite des Ofens zu von einem ziemlich breiten Kanal durchschnitten, so zwar, daß zu seinen beiden Seiten noch ein schmaler Streifen der Sohle, die sogenannte Bank, übrig bleibt, auf welche die Glashäfen mit dem zu schmelzenden Inhalte zu stehen kommen. Die Glashäfen sind in ihrer ganzen Höhe von einem Mauerwerk, dem Ringe, umgeben, auf welchem sich die Kuppe des Ofens stützt. Unmittelbar unter der letzteren befindet sich vor jedem Schmelzhafen, deren ein solcher Ofen gewöhnlich 8—10 Stück aufnimmt, das Arbeitsloch, durch welches die Beschickung und spätere Entleerung der Töpfe, sowie das Umrühren der geschmolzenen Masse geschieht. Nachdem man den Glassatz mit den Erzen in die Schmelzhäfen eingetragen hat, wird die Masse bei kräftiger Feuerung und öfterem Umrühren so lange erhitzt, bis sie zu vollkommenem Fluß geschmolzen ist. Ohne die Feuerung zu unterbrechen, wartet man dann einige Zeit, um dem nebenbei entstandenen Regulus Gelegenheit zum gründlichen Absetzen zu geben, und schöpft schließlich die flüssige Glasmasse direkt in kaltes Wasser aus. Durch diese plötzliche Abkühlung (Abschreckung) zerspringt das Glas in kleine mürbe Stückchen und Körner, die in dieser Form ohne weiteres zum Vermahlen geeignet sind.

Mit dem Mahlen der Smalte verbindet man gewöhnlich auch zugleich das Schlämmen. Während man dies früher in kleinen Pochmühlen vornahm, bedient man sich heute der Naßmühlen oder besonders zum Schlämmen eingerichteter, mäßig großer Kollergänge. Die Schlämmbehandlung wickelt sich im allgemeinen nach derselben Grundlage, wie beim Ultramarinblau schon eingehender beschrieben wurde, ab, wir können daher auf das dort Gesagte verweisen. Nach dem Schlämmen wird die feine Smalte in der gewöhnlichen Weise getrocknet und gesiebt. Je nach der Feinheit des Smaltepulvers unterscheidet man im Handel verschiedene Sorten dieser Farbe, die dann auch bezüglich ihrer Farbtiefe einigen Unterschied zeigen. Die dunklere und zugleich der Mahlung nach gröbere Smaltemarke heißt Couleur (gros bleu), die nächstfeinere und etwas

hellere: Eschel, die hellste und beim Schlämmen in feinster Verteilung erhaltene: Sumpfeschel. Der Zusammensetzung nach besteht die Smalte aus:

66,2	bis	72,11	Teile	Kieselsäure
6,75	„	1,95	„	Kobaltoxydul
16,31	„	1,80	„	Kali
8,64	„	20,04	„	Tonerde.

Außerdem finden sich darin noch kleine Mengen von Kalk, Eisen- und Nickeloxydul, arsenige Säure usw. 1 Teil Kobaltoxydul färbt 250 Teile Glas noch deutlich blau.

Smalte wird von kalter Salz- oder Salpetersäure wenig angegriffen, Ätzalkalien sind ohne Einwirkung. Heiße Salz- und ebenso Schwefelsäure ziehen eine gelbgrüne Lösung aus. Gegen Wasser ist die Smalte nicht ganz beständig, es entstehen daher beim Schlämmen vom Wasser angegriffene halbaufgelöste Gläser von hellerer und schmutzigerer Färbung, auch bewirkt das Wasser, daß die Smalte sandig wird, weshalb das Schlämmen mit Sorgfalt vorgenommen werden muß.

Verfälscht wird die Smalte durch Zusatz von Gips, Ton und von Ultramarin (an der Probe mit Säure erkennbar).

Kobaltultramarin, Kobaltblau, Königsblau,
auch einfach Kobalt genannt.

Der chemischen Zusammensetzung nach ist diese Farbe eine Verbindung von Kobaltoxydul und Tonerde allein oder auch beider mit wechselnden Mengen von Zinkoxyd. Ob das letztere vollständig in die Verbindung übergeht, oder ob ein Teil davon nur mechanisch gebunden vorhanden ist, mag hier unerörtert bleiben, jedenfalls zeigen die zinkoxydhaltigen Kobaltultramarinsorten einen auffallenden Unterschied in bezug auf ihr äußeres Ansehen, denn während das nur mit Tonerde und Kobaltoxydul hergestellte Kobaltblau stets rotstichig ausfällt, zeigen die zugleich mit Zinkoxyd gewonnenen Sorten, je nach dem Gehalte an letzterem, eine reinblaue bis grünlichblaue Färbung. Die färbende Substanz ist, wie bei der Smalte, auch hier das Kobaltoxydul. Man erhält die Farbe am schönsten durch anhaltendes, sehr heftiges Glühen eines Gemisches von Alaun und Kobaltoxydulsulfat allein, oder im Verein mit Zinksulfat. Auch durch Glühen von trockenem Tonerdehydrat mit anderen Kobaltoxydulsalzen, wie salpetersaurem oder phosphorsaurem Kobaltoxydul läßt sich das Kobaltblau darstellen, kommt mit diesen Zusätzen jedoch erheblich teurer zu stehen als nach der ersteren Methode. Die Verbindung hat heutzutage nur wenig technischen Wert mehr und wird nur noch zur Erzielung besonderer Effekte in der Kunst- und Porzellanmalerei verwandt, ihr kommt besonders der Name Thénards oder Leithners oder Leythners-

Blau zu (nicht Leidener). Sie wurde früher auch als Wasser- und Ölfarbe, zum Färben von künstlichen Blumen und für die Druckschrift auf Wertpapieren (weil sie photographisch schwer zu vervielfältigen ist) verwendet. Die Handelsmarke ist U mit den Qualitätsabstufungen FFU, MU, OU.

Eine weitere blaue Kobaltfarbe, das zinnsaure Kobaltoxydul, die unter dem Namen Coelin, Coeruleum, Bleu céleste ausschließlich in der Kunstmalerei Verwendung findet, wird durch Glühen von Kobaltoxydulsulfat, Zinnsalz und Kreide erhalten und besteht dann aus Kobaltoxydul mit wechselnden Mengen von Zinnoxyd und Calciumsulfat. Dies ist die einzige Kobaltfarbe, welche gut deckt, ohne körnig zu sein, sich für die Ölmalerei eignet und besonders zum Malen des Himmels dient. Coeruleum erscheint bei Lampenlicht nicht violettstichig, was alle anderen Kobaltfarben mehr oder minder tun. —

Grüne Mineralfarben.

Den zur fabrikmäßigen Herstellung der grünen Mineralfarben dienenden Ausgangsprodukten nach lassen sich diese in drei Hauptgattungen, nämlich in Kupfer-, Chrom- und Ultramaringrünfarben einteilen, wobei für die Fabrikation der erstgenannten in neuerer Zeit ausschließlich der in großen Massen im Handel erhältliche Kupfervitriol (Kupfersulfat), für die Herstellung der zahlreichen und doch so verschiedenartigen Chromgrünfarben dagegen das chromsaure Kalium oder wohl auch das billigere chromsaure Natrium als Ausgangsmaterial anzusehen sind. Die Verwendung des Ultramaringrüns — wie wir bereits gesehen haben, eigentlich nur ein Zwischenprodukt der Ultramarinblaufabrikation — hat einen erheblichen Rückgang zu verzeichnen, und ist daher gegenüber den vorgenannten zwei Hauptgattungen nur von untergeordneter Bedeutung.

Von den grünen Kupferfarben sind gegenwärtig für die Technik nur noch drei Vertreter von Belang, nämlich der Grünspan, das Schweinfurtergrün und einige Nebenprodukte, die sogenannten Kalkarsengrüne, doch ist auch deren Anwendung aus verschiedenen Gründen in stetiger Abnahme begriffen. Einmal können die Töne dieser Farben ganz gut durch neuere Erzeugnisse der Farblackfabrikation ersetzt werden, anderseits ist die hohe Giftigkeit der reinen Kupferfarben und noch mehr diejenige der Kupferarsenfarben, abgesehen von ihrer verhältnismäßig sehr teuren Herstellungsweise, ein leicht erklärliches Hindernis für deren allgemeine Verwendbarkeit.

Bei den Chromgrünfarben lassen sich ebenfalls verschiedene Abarten unterscheiden, von denen die eigentlichen Chromgrüne (Ölgrüne, grüner Zinnober, Deckgrüne usw.), Zinkgrüne,

Chromoxydgrüne, Permanentgrüne usw. die wichtigsten und bekanntesten sind. Von Natur aus grün gefärbt sind hiervon nur die Chromoxydgrüne, die übrigen sind Mischfarben aus Gelb und Blau, und zwar die Chromgrüne aus Chromgelb und Berlinerblau, die Zinkgrüne aus Zinkgelb und Berlinerblau, die Permanentgrüne aus Zink- oder Chromgelb und Chromoxydhydratgrün.

Wenn wir die verschiedenen Abarten der grünen Mineralfarben bezüglich ihrer hervorragendsten Eigenschaften miteinander vergleichen, so läßt sich feststellen, daß die Licht- und Wetterbeständigkeit der Chromoxydgrüne und der aus ihnen gemischten Permanentgrüne eine besonders große ist; ihnen am nächsten stehen in dieser Hinsicht dann sämtliche grünen Kupferfarben und das Ultramaringrün, das, an sich schon schwefelhaltig, außerdem noch besonders unempfindlich gegen den viele Metallfarben zerstörenden Einfluß des Schwefelwasserstoffgases ist. Dann folgen die Zinkgrüne und schließlich die Chromgrüne, die gegen die erwähnten Einwirkungen sehr wenig widerstandsfähig sind. Genau dieselbe Reihenfolge gilt in bezug auf die Haltbarkeit der grünen Mineralfarben im Anstriche mit und auf Kalk. Bezüglich ihrer Deckkraft im Ölanstrich sowohl, wie auch bei der Verwendung als Wasserfarben stehen dagegen die Chromgrüne obenan, dann folgen die Zink-, Chromoxyd- und Permanentgrüne, während Ultramaringrün und die Kupfergrünfarben hier den letzten Platz einnehmen.

a) Grüne Kupferfarben.

Grünspan. Vert de gris. Verdigris (Vert de Grèce). Aerugo.

Ein kristallisiertes, zum größten Teile sogar im Wasser lösliches Salz, kann der Grünspan als Farbe in eigentlicher Bedeutung des Wortes nicht angesehen werden. Dennoch finden seine verschiedenen Arten im pulverisierten Zustande, mit Firnis angerieben, in manchen Ländern noch eine weitverbreitete Anwendung zum Streichen von Metallen, z. B. Eisenblech, das er allerdings in vorzüglichster Weise gegen das Rosten schützt. Freilich findet er nicht in reinem Zustande Verwendung denn da er mehr oder minder durchsichtige Kristallgefüge darstellt, kann der Grünspan nur lasierende Anstriche liefern und muß daher mit deckenden, seine Nüance nicht alterierenden Körperfarben, wie Bleiweiß, Zinkweiß, Bleisulfat usw., gemischt aufgestrichen werden. Derartige Anstriche können auch für Holz, das sie ausgezeichnet konservieren, Verwendung finden. Die alten Römer benützten ihn als Farbstoff und man hat ihn auch in den Wandmalereien von Pompeji gefunden. Theophrastus und Plinius beschreiben die Herstellung von Grünspan aus Weintrestern.

Die Fabrikation des Grünspans wurde ursprünglich ausschließlich in Frankreich (Montpellier) betrieben und hat sich von dort aus in den Zeiten, in denen aus Mangel an anderen grünen Mineralfarben

noch eine bedeutendere Nachfrage nach diesem Farbmaterial bestand, allmählich auch über andere Gegenden, vorzüglich solche, welche sich durch Weinbau auszeichneten, verbreitet, ohne daß es jedoch gelungen wäre, ein dem französischen Erzeugnis, das auch noch heute als das beste gilt, an Güte gleiches Produkt zu erzielen. Dieser Umstand mag viel dazu beigetragen haben, daß die Herstellungsweise des Grünspans lange in ein geheimnisvolles Dunkel gehüllt blieb und als besonders schwierig angesehen wurde. Dies ist jedoch keineswegs der Fall, denn die Fabrikation dieses Salzes ist im Gegenteil eine höchst einfache, in Frankreich in manchen Gegenden sogar eine recht primitive.

Die französische Herstellungsweise des Grünspans, in früheren Zeiten eine Art Hausindustrie, hat in ihrer Grundlage eine große Ähnlichkeit mit der Gewinnung des Bleiweißes nach dem holländischen Verfahren. Bevor wir zu seiner näheren Beschreibung übergehen, ist es nötig, zum besseren Verständnis die wichtigsten Eigenschaften des Grünspans, seine chemische Zusammensetzung usw., zu betrachten.

Grünspan ist essigsaures Kupfer (Kupferacetat), und zwar unterscheiden wir zwischen basischem und neutralem Grünspan. Der erstere ist blau gefärbt und wird gewöhnlich als eine Verbindung von der Formel $Cu(C_2H_3O_2)_2 . Cu(OH)_2 . 5H_2O$ angesehen. Es gibt jedoch im Handel auch einen anderen basischen Grünspan, der sich von dem ersteren durch eine bedeutend grünlichere Färbung unterscheidet und dem wahrscheinlich die Formel $Cu(C_2H_3O_2)_2 . 2\,Cu(OH)_2$ zukommt.

Der neutrale, auch destillierter, richtiger aber kristallisierter Grünspan genannt, entsteht durch Auflösen des basischen in Essigsäure oder durch Zersetzen von Kupfervitriol mit Bleizucker (Bleiacetat) oder essigsaurem Kalk (Calciumacetat), wobei sich als unlösliches Nebenprodukt Bleisulfat bzw. Kalksulfat (Gips) abscheidet.

$$\underset{\text{Kupfersulfat}}{CuSO_4} + \underset{\text{Bleizucker}}{Pb(C_2H_3O_2)_2} = \underset{\text{neutraler Grünspan}}{Cu(C_2H_3O_2)_2} + \underset{\text{Bleisulfat}}{PbSO_4}$$

oder

$$CuSO_4 + \underset{\text{Calciumacetat}}{Ca(C_2H_3O_2)_2} = Cu(C_2H_3O_2)_2 + \underset{\text{Gips}}{CaSO_4}$$

Während der neutrale Grünspan im Handel in „Trauben“ (grappes), die aus prachtvoll dunkelgrün gefärbten, undurchsichtigen Säulen bestehen, vorkommt, ist die Handelsform des basischen Salzes eine verschiedene, indem es sowohl in Kugeln, Broten usw., als auch in zylindrischen Packen, die mit Leder oder starkem grauem Packpapier umhüllt sind, auf den Markt gebracht wird. In diesem Zustande ist der basische Grünspan sehr zähe und fest, so daß er sich nur schwer zerschlagen oder anderweitig zerkleinern läßt. Im

Bruche ist er erdig oder blätterig, bei sehr guten und lange gelagerten, also ganz besonders trockenen Sorten, auch strahlig, mit kleinen glänzenden Kristallblättchen durchzogen, welche Form besonders geschätzt ist und vorwiegend noch in Rußland einen bedeutenden Handelsartikel bildet.

Bei der französischen Darstellungsweise des Grünspans wird metallisches Kupfer mit Hilfe des durch die Gärung der Weintrester entstandenen Essigs allmählich in basisches Kupferacetat übergeführt, was praktisch auf mannigfache Weise möglich ist und tatsächlich auch in Frankreich, je nach der Gegend und der Ausdehnung des betriebenen Weinbaues, nach den unterschiedlichsten Verfahren bewerkstelligt wird. Bei allen Methoden ist es natürlich erste Bedingung, die Trestermasse derartig aufzubewahren, d. h. zu lagern, daß eine vollkommene alkoholische Gärung erfolgt, und außerdem die Möglichkeit gegeben ist, mit den aufgespeicherten Vorräten das ganze Jahr ohne Unterbrechung auskommen zu können. Es ist also nicht gleichgültig, welche Trester zur Fabrikation genommen werden. Am besten eignen sich dazu natürlich die direkt von der Kelter stammenden, während die wiederholt oder auch nur einmal mit Wasser angesetzten und nochmals ausgepreßten Trester meistens unbrauchbar sind, da sie wegen ihres geringen Zuckergehaltes nicht in Gärung übergehen, sondern in kurzer Zeit einer regelrechten Fäulnis unterliegen.

Die Aufbewahrung der frischen Trester geschieht entweder in großen offenen Fässern oder in besonderen, mit glasierten Tonplatten ausgelegten luftigen und trockenen Räumen. Hier werden die Trester aufgeschichtet, festgestampft und dann sich selbst überlassen. Die Essiggärung erfolgt, zweckmäßige Anordnung vorausgesetzt, meistens schon nach einigen Wochen, je nach Güte der Trester auch in noch kürzerer Zeit. Auf alle Fälle sind jedoch die Trester für die Fabrikation nur dann verwendbar, wenn sich bei ihnen die beginnende Gärung durch einen deutlichen Essiggeruch bemerkbar macht.

Nach dem einfachsten Verfahren wird, sobald dieser Zustand eingetreten ist, der Trester in irdene Gefäße verteilt und in diesen kreis- oder spiralförmig gebogene dünne Kupferbleche derartig untergebracht, daß sie von allen Seiten vom Trester umgeben sind. Die Kupferbleche werden zur besseren Einleitung des Bildungsverlaufes vor dem Einsetzen mitunter auch in eine Auflösung von Grünspan in Essig getaucht, getrocknet und angewärmt mit dem Trester bedeckt. Die Gefäße werden alsdann an einem gleichmäßig temperierten Orte, in Kellern, besonders dazu gegrabenen Gruben usw. aufgestellt. Wenn sich auf der Oberfläche der Kupferbleche eine hinreichend starke Schicht von Grünspan gebildet hat, was oft recht geraume Zeit in Anspruch nimmt, so wird sie durch Abkratzen entfernt, der Grünspan gesammelt, mit Wasser zu einer homogenen Masse verknetet, in Leder, starke Papier- oder Pappendeckelbeutel

von zylindrischer Form gepreßt, ausgetrocknet und so in den Handel gebracht. Die vom Grünspan gereinigten Kupferbleche können natürlich zu neuen Ansätzen wieder benützt werden.

In anderer Weise gestaltet sich die Anordnung, wenn die Grünspangewinnung unter Umgehung von Tongefäßen direkt in geschlossenen Räumen vorgenommen wird. In diesem Falle werden die Kupferbleche, die hierbei gewöhnlich etwas stärker gehalten und in gerader Form verwendet werden, über einer auf dem Boden des Raumes gleichmäßig verteilten dünnen Tresterschicht in Reihen nebeneinander gelegt, mit einer Tresterschicht überdeckt, diese neuerdings mit derselben Anzahl und in der gleichen Weise angeordneter Kupferplatten belegt, darüber wieder Trestermassen gebreitet und so fort, bis die so erzielte Lagerung eine Höhe von 80 cm bis 1 m erreicht hat. Über dieses Maß hinauszugehen, ist nicht ratsam, da durch eine größere Aufschichtung ein zu hoher Druck auf die unteren Lagen ausgeübt und der günstige Verlauf des Prozesses gestört werden kann. Bei der ganzen Anordnung ist natürlich darauf zu achten, daß sich die Kupferplatten nicht berühren, sondern durchweg gleichmäßig mit dem Trester bedeckt sind. Die Einwirkung des Essigs auf das metallische Kupfer beginnt gewöhnlich sofort, die Platten überziehen sich schon nach wenigen Tagen mit einem deutlichen Anfluge von Grünspan, dessen Bildung nun in dem Maße fortschreitet, als die im Raume herrschende Temperatur mehr oder weniger günstig mitwirkt. Aus diesem Grunde muß der Gang der Reaktion genau beaufsichtigt und bei etwa eintretender Stockung oder Verlangsamung durch geeignete Temperatur für Abhilfe gesorgt werden. Läßt sich auf diese Weise nach Verlauf von 3 bis 5 Wochen die völlige Erschöpfung des Tresters an Essigsäure erkennen, wodurch natürlich eine fernere Lagerung des Metalles zwecklos wird, so nimmt man das Lager auseinander und behandelt die mit Grünspan überzogenen Kupferplatten entweder in der vorher beschriebenen Art, oder man stellt sie nach vorherigem Befeuchten mit warmem Wasser auf Gestelle etwa 3 Wochen lang in einen Raum, der mäßig erwärmt und durch einen schwachen Dampfstrahl stetig feucht erhalten werden kann. Die harte Grünspankruste der Kupferplatten wird infolge dieser Behandlung durch Aufnahme von Wasser weich, quillt auf und läßt sich nun in diesem Zustand sehr leicht durch Abschaben mit kupfernen Spachteln von dem Metalle trennen. Die weitere Behandlung des gewonnenen Grünspans ist danach dieselbe, wie vorhergehend schon beschrieben wurde.

Weit rascher kommt man zu demselben Ergebnis, wenn man, wie dies in einigen französischen Fabriken geschieht, an Stelle der Kupferbleche grobe Kupferdrehspäne anwendet. Diese werden mit dem bereits Essig bildenden Treber (Trester) innig vermischt und in großen glasierten Tongefäßen in kühlen Räumen aufgestellt. Nach einigen Tagen fühlt sich das Gemisch warm an, die Erhitzung

wird immer kräftiger und nach Verlauf einer Woche etwa ist die Reaktion in vollem Gange. Wenn die Erhitzung nachläßt und nur noch ein ganz schwacher Geruch nach Essig zu bemerken ist, der Trester sich auch fast trocken anfühlt, ist die Einwirkung beendet. Das Gemisch wird alsdann auf Brettern, die mit einem Rande versehen sind, verteilt und an der Luft getrocknet. Schließlich wird der entstandene Grünspan auf geeigneten Schüttelapparaten vom Trester befreit, auf Quetschmühlen vermahlen, wobei sich die nicht gelösten Kupferteilchen ausscheiden und, in Fässern verpackt, in Pulverform verkauft.

Wir haben vorhin einer Modifikation des basischen Grünspans Erwähnung getan, die sich von dem nach den oben beschriebenen Verfahren erhaltenen Grünspan nicht nur durch eine wesentlich grünlichere Färbung, sondern auch bezüglich ihrer chemischen Zusammensetzung unterscheidet. Dieser Grünspan, der wahrscheinlich die Formel $Cu(C_2H_3O_2)_2 . 2\,Cu(OH)_2$ besitzt, wird durch die direkte Einwirkung von Essigsäure auf metallisches Kupfer fabrikmäßig gewonnen. Man verwendet hierbei das Kupfer ebenfalls in Form von etwa 3 mm starken Platten, die man mit einer Auflösung von Grünspan in Essig bestreicht und dann in regelmäßigen Schichten, abwechselnd mit in Essigsäure getauchten gleichgroßen Flanelllappen aufeinander legt. In Zeiträumen von je drei zu drei Tagen werden die Lagen auseinander genommen, die Flanellstücke von neuem mit Essig getränkt und mit den Kupferblechen wieder in derselben Anordnung, wie beschrieben, zusammengestellt. Dies wiederholt man so lange, bis auf der Oberfläche der Metallplatten das Vorhandensein kleiner Kristalle erkannt werden kann, was gewöhnlich, je nach der im Arbeitsraume herrschenden Temperatur, 2—3 Wochen dauert. Von nun an wird die Arbeitsweise insofern geändert, als die Abtragung und Aufschichtung nur alle 6 Tage wiederholt zu werden braucht, wobei man zum Befeuchten des Flanells einen schwächeren Essig verwendet und zwischen die Stoffstücke und Metallplatten je 2 Holzstäbchen derartig legt, daß eine Berührung des Kupfers mit den feuchten Zeugstücken nicht mehr stattfinden kann. Die mit Grünspan überzogenen Kupferbleche werden dann vor der Aufschichtung jedesmal kurze Zeit in lauwarmes Wasser getaucht. Bei mäßiger Temperatur (15° C.) ist der, wie ersichtlich, ziemlich umständliche Vorgang in 7—8 Wochen beendet und die Bildung des Grünspans soweit fortgeschritten, daß seine Entfernung von dem Metalle (durch Abschaben) sich als lohnend erweist.

Neutraler Grünspan, $Cu(C_2H_3O_2)_2$, im Handel auch destillierter oder kristallisierter Grünspan genannt, wird fabrikmäßig gleichfalls nach sehr verschiedenen Methoden gewonnen, denen aber allen das schließliche Eindampfen und Auskristallisieren der erhaltenen Kupferacetatlösungen gemeinsam ist. In einzelnen Fabriken

erzeugt man diese Lösung durch Behandeln des basischen Grünspans mit etwa dem gleichen Gewichte 32proz. Essigsäure (spezifisches Gewicht 1,045). Da die entstandenen Lösungen verschiedene, vom Trester herrührende Verunreinigungen, wie Traubenschalen, Kerne usw., enthalten können, so sind sie, bevor man zum Abdampfen schreitet, jedesmal zu filtrieren. Das Eindampfen geschieht am zweckmäßigsten in kupfernen Retorten, die zur Rückgewinnung des dabei entweichenden Essigs mit einer Vorlage versehen werden. Wenn die eingedampfte Grünspanlösung eine Stärke von 20° Bé zeigt, so ist sie zur Erzielung schöner Kristalle geeignet. Man gießt sie in Kristallisationsgefäße, gewöhnlich flache rechteckige Kästen aus Eichenholz, und hängt runde Holzstäbchen hinein, an deren unterem Ende andere Stäbe quirlartig ineinander gefügt sind; an diese setzt sich der Grünspan in Kristallen an. Je größer man die Stäbchen wählt, um so größer fallen auch die „Trauben" aus, wobei die Kristallisation verhältnismäßig sehr rasch vor sich geht.

Von denjenigen Verfahren zur Fabrikation des neutralen Grünspans, welche auf der Zersetzung des Kupfervitriols durch essigsauren Kalk, essigsaures Baryum oder essigsaures Blei basieren, sei hier nur das erstere näher beschrieben, da die beiden anderen wohl kaum mehr angewendet werden, und falls dies doch noch geschehen sollte, sich von jenem weder bezüglich des Verfahrens noch durch ein anderes Ergebnis, den höheren Preis der Salze vielleicht ausgenommen, unterscheiden.

Bei der Umsetzung des Kupfersulfates mit der äquivalenten Menge Calciumacetats entsteht als Nebenprodukt schwefelsaurer Kalk, der sich in Form eines weißen, kristallinischen Niederschlages abscheidet, nach längerem Stehen der Flüssigkeit zu Boden des Arbeitsbottichs geht und dadurch die Möglichkeit bietet, die entstandene Kupferacetatlösung durch Dekantieren zu trennen. Die Tatsache, daß der schwefelsaure Kalk (Gips), und noch dazu in so fein verteiltem Zustande, wie in vorliegender künstlicher Fällung erhalten, in kaltem Wasser leichter löslich ist als in heißem, macht bei diesem Verfahren zur Bedingung, daß die Umsetzung beider Salze bei hoher Temperatur, am zweckmäßigsten bei Siedetemperatur, bewerkstelligt werde. Da jedoch ein anhaltendes Erhitzen der Flüssigkeiten, weil zu kostspielig, nicht gut erfolgen kann, so ist die Abscheidung des Gipses keine vollkommene, wie aus dem späteren Verhalten der gewonnenen Grünspanlösung während des Eindampfens bis zur Kristallisationsfähigkeit hervorgeht. Die zuvor vollkommen klare Lösung setzt noch im Verlaufe der Eindampfung ansehnliche Mengen von Gips ab, der sich zum Teil als lockerer Niederschlag am Boden des Abdampfgefäßes sammelt, zum Teil aber auch als harte Kruste an dessen Wandungen festhaftet und dadurch einen größeren Aufwand an Heizmaterial bedingen kann. Aus diesen Gründen werden die später zu beschreibenden Methoden der Grün-

spangewinnung mittels Kupfercarbonat als Zwischenprodukt, oder direkt aus metallischem Kupfer und Essigsäure, wobei eine künstliche Erhitzung nicht einmal zu erfolgen braucht, gegenwärtig dem Calciumacetatverfahren vorgezogen.

Während Kupfervitriol möglichst rein, d. h. besonders frei von Eisenverbindungen, ohne Schwierigkeiten im Handel zu finden ist, muß die Darstellung des essigsauren Kalkes gewöhnlich in den Farbenfabriken selbst vorgenommen werden. Dies geschieht auf die billigste Weise dadurch, daß man reinen gebrannten Kalk in Form dünner Kalkmilch in der entsprechenden äquivalenten Menge Essigsäure auflöst. Man verdünnt zu diesem Zwecke reinen käuflichen Holzessig mit Wasser bis auf 8—10% Säuregehalt und trägt die vorher bereitete Kalkmilch unter fortgesetztem Umrühren so lange in den Essig ein, bis dieser vollständig neutralisiert ist, d. h. bis ein in die Flüssigkeit getauchtes Stückchen blaues Lackmuspapier nicht mehr gerötet wird. Danach läßt man die erhaltene Lösung von Calciumacetat so lange in dem Arbeitsgefäße, am zweckmäßigsten ein entsprechend geräumiger Holzbottich, stehen, bis sie sich genügend geklärt hat.

Unterdessen bereitet man sich, am vorteilhaftesten gleich in demselben Bottich, in welchem die Umsetzung in Grünspan vorgenommen werden soll, eine Auflösung von Kupfervitriol, indem man die abgewogene Menge mit der zehnfachen Menge heißen Wassers übergießt und unter Einleitung von Dampf bei fortgesetztem Umrühren so lange erhitzt, bis eine vollständige Lösung erfolgt ist. Andererseits hat man auch die geklärte Calciumacetatlösung in einem anderen passenden Bottich in derselben Weise zum Sieden erhitzt. Man läßt nun die heiße Calciumacetatlösung langsam in die kochende Kupfersulfatlösung fließen, wobei man flott umrührt und durch ununterbrochenes Einleiten von Dampf dafür sorgt, daß die Temperatur der Flüssigkeit auf dem Siedepunkt erhalten bleibt. Die Ausscheidung des Gipses findet sofort statt und währt bei fortgesetztem Zufügen von Calciumacetat so lange, bis die ganze Schwefelsäuremenge des Kupfervitriols durch das Calcium gebunden ist. Um diesen Punkt genau feststellen zu können, prüft man gegen das mutmaßliche Ende der Reaktion kleine filtrierte Proben der kochenden Flüssigkeit, ob auf einen Zusatz von Calciumacetat noch ein weißer Niederschlag von Gips entsteht. Ist dies der Fall, so muß mit dem Zusatze von essigsaurem Kalk fortgefahren werden. Hat man dagegen festgestellt, daß die dem Kupfersulfat äquivalente Menge an Calciumacetat bereits überschritten wurde, so ist dem durch einen neuerlichen Zusatz von Kupfervitriol abzuhelfen. Richtiger ist natürlich, den Gehalt an festem Calciumacetat in dessen Lösung vorher genau zu bestimmen, was mit Hilfe der am Schlusse beigefügten Tabelle leicht möglich ist, und aus den gefundenen Daten die zur Umsetzung nötige Kupfersulfatmenge zu berechnen.

Wenn also feststeht, daß die Einwirkung beendet ist, so überläßt man, nach Abstellung der Dampfzuleitung, die heiße Flüssigkeit durch einige Stunden der Ruhe, in welcher sich der gebildete Niederschlag zumeist so vollkommen absetzt, daß die klare Kupferacetatlösung abgezapft und in die Abdampfretorten befördert werden kann. Der im Bottich verbleibende Niederschlag von Calciumsulfat hält noch Grünspanlösung zurück und muß deshalb wenigstens dreimal mit heißem Wasser ausgewaschen werden. Das erste dieser Waschwasser, sofern es nicht allzu verdünnt ausfällt, kann man der zum Eindampfen gelangenden Flüssigkeit zusetzen, das zweite verwendet man mit zum Auflösen einer neuen Menge Kupfervitriol, das dritte und natürlich an Kupfergehalt schwächste Waschwasser kann dagegen zum Auswaschen des durch einen nachfolgenden Ansatz gewonnenen Gipsniederschlages dienen.

In den russischen Fabriken, die bis vor einigen Jahren noch eine bedeutende Menge kristallisierten Grünspans herstellten, arbeitete man vorzugsweise nach den folgenden beiden Verfahren, die unstreitig einen vollkommen reinen neutralen Grünspan liefern und deshalb hier eine nähere Beschreibung finden mögen. Nach dem einen Verfahren wird durch Fällen einer Kupfervitriollösung mit Soda oder Pottasche basisch-kohlensaures Kupfer

$$\underset{\text{Kupfersulfat}}{2\,CuSO_4} + \underset{\text{Soda}}{2\,Na_2CO_3} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{basisches Kupfercarbonat}}{Cu(OH)_2 . CuCO_3} + \underset{\text{Glaubersalz}}{2\,Na_2SO_4} + \underset{\text{Kohlendioxyd}}{CO_2}$$

erzeugt, das im abgepreßten, also noch im feuchten Zustande in Essigsäure aufgelöst, die Grünspanlösung liefert, während nach der zweiten Methode diese Lösung durch direkte Behandlung von Kupferdrehspänen mit Essigsäure erzielt wird.

Bei Durchführung des ersteren Verfahrens bedarf man eines Bottichs von 2 m Durchmesser und 2 m Höhe, ferner eines solchen von ungefähr der Hälfte der genannten Dimensionen. Beide Bottiche werden so nebeneinander aufgestellt, daß man die Flüssigkeiten bequem von dem kleineren in den großen gießen kann. Der größere, zugleich Fällbottich, wird etwa zu einem Viertel seines Inhaltes mit heißem Wasser gefüllt und darin ein Faß schwedischer Kupfervitriol (150 kg) durch kräftiges Umrühren gelöst. Unterdessen hat man auch den kleinen Bottich mit 150 kg Ammoniaksoda beschickt und diese durch Übergießen mit heißem Wasser und anhaltendes Umrühren zum Lösen gebracht, worauf man den ganzen Bottich bis zum Rande mit kaltem Wasser vollaufen läßt. Nachdem man nochmals kräftig durchgerührt hat, läßt man die in der Soda stets vorhandenen Verunreinigungen absetzen und verdünnt währenddessen auch die Kupfervitriollösung mit kaltem Wasser bis etwa zur Hälfte des ganzen Rauminhalts des Fällbottichs. Wenn sich die

Sodalösung genügend geklärt hat, kann man mit der Fällung beginnen, indem man die Lösung unter stetem Rühren langsam und in dünnem Strahle zu der Kupfersulfatlösung in den Arbeitsbottich laufen läßt. Das Umrühren muß nach beendigter Fällung noch etwa 1 Stunde fortgesetzt werden. Die vollendete Fällung bestimmt man mittels der Kupfercyanprobe, wie bei der Bremerblaudarstellung angegeben wurde. Man hat auch hier genau darauf zu achten, daß kein Überschuß an Soda entstehe, weil sonst der Niederschlag sich schwärzen würde und eine erschwerte Lösung in Essigsäure eintritt.

Wenn sich der grünlichblaue Niederschlag von basischem Kupfercarbonat genügend abgesetzt hat, läßt man die überstehende wasserhelle Flüssigkeit, die aus einer Lösung von Natriumsulfat besteht, in besondere Abdampfgefäße ab und verarbeitet sie hier auf Glaubersalz. Das Kupfercarbonat wird so oft mit reinem kaltem Wasser ausgewaschen, bis Chlorbaryumlösung eine kaum noch nennenswerte Trübung von Baryumsulfat hervorbringt[1]. Alsdann wird der Niederschlag auf der Filterpresse zu einer Paste von 30—40 % Wassergehalt abgepreßt, die nun weiter mit Essigsäure zu behandeln ist. Man bringt die Preßkuchen in einen geräumigen viereckigen Kasten aus Eichenholz und übergießt sie hier allmählich mit 94 kg Essigsäure von 5° Bé, wobei man nach jedem Aufgusse die Masse gehörig durcharbeiten und besonders darauf achten muß, daß durch Überschäumen keine Verluste entstehen. Wenn sich alles gelöst hat, wozu gewöhnlich die oben genannte Menge Essigsäure ausreicht, so hat man eine Lösung neutralen Grünspans von 7,5—8° Bé, die man auf 20° Bé eindampft und im übrigen weiter verarbeitet, wie schon angegeben wurde.

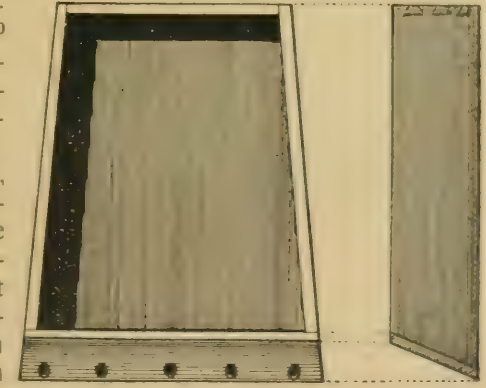


Fig. 60.

Das zweite Verfahren, welches die Lösung metallischen Kupfers in Essigsäure bezweckt, kann in verschiedener Weise durchgeführt werden. Die beste Arbeitsweise ist folgende. Das Lösen des metallischen Kupfers in Essigsäure geschieht danach ganz allmählich in sogenannten Lösekästen, von denen in größeren Betrieben bis zu 60 Stück in einem Raume aufgestellt werden, der eine stets gleichmäßige Temperatur von 25—30° C. zeigt. Diese Lösegefäße stellen kastenartige Holzrahmen vor (s. Fig. 60), deren vordere Stirnwand 75 cm, die

[1] Das Auswaschen des Kupfercarbonats kann hier auch auf der Filterpresse erfolgen.

gegenüberliegende hintere dagegen nur 60 cm breit ist. Die Länge beträgt 1 m, die Höhe 10—12 cm, die Wandstärke 3—4 cm. Die Kästen werden aus Weißbuchen- oder aus Eschenholz gefertigt und zu je 3 Stück auf einen Tisch gestellt, der nach vorn zu eine Neigung von ungefähr 5—6 cm besitzt. Man stellt die Kästen so auf, daß die breitere Stirnseite, die mit 5—6 kreisrunden Öffnungen zum Ausfließen der Lösung versehen ist, nach vorn kommt. Unterhalb der Tische, entweder direkt auf der Diele oder in einiger Entfernung von ihr befinden sich lange und schmale, aber sehr stark gearbeitete Kästen von Eichenholz, die zur Aufnahme der abtropfenden Lösungen dienen. Man beschickt die Kästen mit den Kupferdrehspänen und mit einer beliebigen Menge Essigsäure von 4° Bé, die man aber für je 3 Kästen gleich groß hält und langsam mit hölzernen oder kupfernen Schöpfbechern so übergießt, daß die Kupferspäne möglichst gleichförmig davon benetzt werden. Das Kupfer wird teilweise gelöst, und die Lösung fließt durch die oben erwähnten Öffnungen der Kästen in den auf dem Boden stehenden Kasten ab. Ist die abgewogene Menge Essigsäure erschöpft, so werden die Kupferspäne mit der im Bodenkasten befindlichen Lösung übergossen und dies so lange wiederholt, bis die Lösung 8° Bé zeigt. Das Ende der Reaktion erkennt man daran, daß die Lösung beim Übergießen stark aufschäumt. Es kommt mitunter vor, daß sich die Kupferdrehspäne stark erhitzen, in welchem Falle man, um Verluste an Essigsäure zu vermeiden, das Übergießen etwas beschleunigen muß. Das ganze Verfahren dauert etwa 5—6 Tage. Wenn die Grünspanlösung in dieser Zeit 8° Bé stark geworden ist, kann man zum Eindampfen schreiten.

Nach welchem der angegebenen Verfahren man die neutrale Grünspanflüssigkeit auch erhalten hat, stets ist beim Abdampfen zu beachten, daß die Erhitzung nicht bis zum aufwallenden Kochen der Lösung getrieben wird, denn in diesem Falle liegt die Gefahr einer Zersetzung des Grünspans sehr nahe. Ebenso darf das Eindampfen nur eben so lange fortgesetzt werden, bis die früher schon erwähnte Konzentration von 20° Bé eingetreten ist, ein Überschreiten dieser Grenze würde eine vorzeitige Ausscheidung des Salzes zur Folge haben, was natürlich vermieden werden muß. Da beim Abdampfen der Grünspanflüssigkeit stets eine Verflüchtigung von Essig auftritt, den man, wie eingangs schon erwähnt, in den Vorlagen der Abdampfblasen auffangen kann, so ist es zweckmäßig, diesen Ausfall an Essigsäure vor der Kristallisation des Grünspans durch Zusatz einer bestimmten Essigmenge wieder zu decken.

Grünspan kann nur als Ölfarbe Verwendung finden und ist auch als solche unzuverlässig, weil durch die Wechselwirkung der Ölsäuren mit dem Kupfer Mißfärbung eintritt, die sich besonders bei der blauen Modifikation bemerkbar macht. In Säuren löst sich reiner Grünspan völlig ohne Aufbrausen auf, und die ammoniakalische

Lösung zeigt eine prachtvolle tiefblaue Färbung. Gegen schwefelwasserstoffhaltige Gase ist Grünspan ebenso empfindlich wie die Bleifarben, besitzt aber noch mehr wie diese für den tierischen Organismus äußerst giftige Eigenschaften.

Als Verfälschung wird Gipspulver in den Teig eingeknetet. Beim Behandeln mit verdünnter Essigsäure bleibt dieses ungelöst zurück.

Schweinfurtergrün[1].

(Mitis-, Zwickauer-, Brixener-, Eislebener-, Leobschützer-, Würzburger-, Wiener-, Baseler- usw. Grün.)

Unter der stattlichen Anzahl der Mineralfarben werden wir kaum eine finden, welche sich in bezug auf ihr prächtiges und feuriges Aussehen — Ultramarinblau allenfalls noch ausgenommen — mit der leuchtenden Färbung des Schweinfurtergrüns messen könnte. Während wir mit Hilfe der zum weitaus größten Teile höchst feurigen Teerfarbstoffe so ziemlich die Tönungen aller bekannten Mineralfarben, und zwar meistens sogar noch in größerer Reinheit und Schönheit, wie z. B. Zinnober, Bremerblau, Ultramaringrün, Chromorange, Chromrot usw., nachzuahmen imstande sind, ist es bis heute nicht gelungen, mit organischen Farbstoffen grüne Lacke herzustellen, welche bezüglich der Lebhaftigkeit ihres Aussehens den Vergleich mit dem Schweinfurtergrün aushielten, geschweige denn es überträfen. Leider ist aber auch das Schweinfurtergrün, infolge seines beträchtlichen Gehaltes an Arsen, eine der giftigsten Farben — wenn nicht die giftigste überhaupt — die wir kennen, aus welchem Grunde seine Verwendung nur noch eine sehr beschränkte und zu vielen Zwecken sogar behördlich verbotene ist.

In reinem Zustande kann das Schweinfurtergrün nicht in so verschiedenen Abstufungen, wie z. B. Eisenoxyd oder gar Chromgelb, dargestellt werden, und der Unterschied zwischen den einzelnen Handelssorten liegt nur in der feineren oder gröberen Kristallbildung, die man bis zu einem gewissen Grade bei der Fabrikation regeln kann.

Das Schweinfurtergrün, eine Verbindung von neutralem Kupferacetat mit arsenigsaurem Kupfer nach der Formel $Cu(C_2H_3O_2)_2 . 3\,Cu(AsO_2)_2$, wurde 1814 zuerst in der Wilh. Sattlerschen Farbenfabrik in Schweinfurt fabrikmäßig aus basischem Grünspan und Arsenik hergestellt. Nach anderen ist v. Mitis in Wien der erste Darsteller gewesen. Liebig hat 1822 eine eingehende Untersuchung dieser Farbe durchgeführt und ein Darstellungsverfahren bekannt gemacht. Seine auffallend lebhafte Färbung und der dadurch anfangs bedingte große Verbrauch machten das Schweinfurtergrün allmählich zum Gegenstand der Fabrikation fast sämtlicher deutschen Farbenfabriken, von denen manche damit wohl nicht zum geringsten

[1] Farbenzeitung 1919/20 S. 625, 763.

Teile ihren heutigen Weltruf begründeten. Auf diesen Umstand sind teilweise auch die vielerlei Bezeichnungen, wie Saalfelder-, Kasseler-, Wiener-, Braunschweiger-, Neuwieder-, Eisenacher-, Münchener-, Bremer-, Kirchberger-, Leipziger-, Würzburger-, Zwickauergrün usw. zurückzuführen, die dem Schweinfurtergrün im Laufe der Zeit nach dem Orte seiner Herstellung gegeben wurden, die aber heutigentags aus dem Handel so gut wie vollständig wieder verschwunden sind.

Die Benennungen Kaisergrün, Neugrün, Mineralgrün, Originalgrün, Staubgrün, Patentgrün, Deckgrün, Lackiergrün, Parisergrün usw., die heute ebenfalls nur noch sehr selten angetroffen werden, wurden für das Schweinfurtergrün einesteils von interessierten Händlern erfunden, in der Absicht, das mißtrauisch gewordene Publikum irre zu führen, als besäßen diese Grüne nicht jene gesundheitsschädlichen Eigenschaften; anderseits bezeichnen sie aber auch bestimmte Mischungen des eigentlichen Schweinfurtergrüns mit Schwerspat, Leichtspat, Chromgelb, Bleisulfat usw., die einzig und allein den Zweck haben, den ziemlich hohen Herstellungspreis zu ermäßigen und seiner Nuance eine gewisse Abtönung zu geben.

Die fabrikmäßige Darstellung eines tadellos schönen Schweinfurtergrüns ist eine der schwierigsten Aufgaben der Farbentechnik, und zwar besteht die Hauptschwierigkeit darin, dem Grün genügende Zeit zur ungestörten Kristallisation zu geben, da hiervon in erster Linie die Schönheit der Färbung abhängt. Dies scheint auf den ersten Blick viel leichter zu sein, als es in Wirklichkeit der Fall ist, denn neben der nötigen Ruhe ist ein gründliches Durcharbeiten der Massen unbedingt erforderlich, wenn ein gleichmäßiges Produkt erhalten werden soll. Ist es schon bei der Kristallisation der Salze direkt aus ihren Lösungen äußerst schwierig, ganz gleichmäßige Kristalle zu züchten — fabrikmäßig gelingt dies überhaupt wohl nie —, so müssen sich diese Schwierigkeiten bei einer so vielseitig zusammengesetzten Verbindung wie das Schweinfurtergrün noch erheblich steigern, denn dieses kristallisiert nicht direkt aus den Lösungen seiner Rohmaterialien, sondern entsteht erst aus einem flockigen, oft schleimigen, vollkommen mißfarbigen Niederschlag der Rohmaterialien, wozu noch der Umstand tritt, daß die Verwendung des Produktes als Farbe die Erzielung möglichst gleichmäßiger Kristalle, die dessen Handelswert bestimmen, zur Bedingung macht. Denn wie alle gefärbten kristallinischen Salze, ist auch das Schweinfurtergrün um so heller, je feiner die Kristalle ausfallen. Es kann bei Unachtsamkeit aber vorkommen, daß überhaupt keine Kristallisation eintritt und man an Stelle des erwarteten prächtigen Grüns eine unscheinbare, weißlichgrün gefärbte Substanz erhält, die in nichts an Schweinfurtergrün erinnert. Die Ursachen dieses Mißerfolges können verschiedener Art sein. Einmal kann die Anwendung unzureichender Wassermengen bei der Zusammensetzung des Grüns dessen richtige

Kristallbildung nachteilig beeinflussen, anderseits kann die Fällung zu heiß vorgenommen worden sein, und drittens kann allzu häufiges oder unzeitiges Umrühren die Ursache abgeben. Aber auch das verwendete Wasser spielt für die Erzielung günstiger Resultate eine sehr wichtige Rolle, ebenso wie die Beschaffenheit der Rohmaterialien. Das Wasser soll möglichst wenig Kalk und am besten gar kein Eisen enthalten, während die Rohmaterialien sehr rein sein müssen. Alle Rohmaterialien sollten daher vor ihrem Gebrauche durch Analyse auf ihre Reinheit und Güte genau untersucht werden.

Die gesundheitsgefährlichen Eigenschaften des Schweinfurtergrüns erfordern erklärlicherweise besonders strenge Vorsichtsmaßregeln zum Schutze der Arbeiter, welche mit der Herstellung, Sortierung, Verpackung usw. beschäftigt sind. Aus demselben Grunde sollte man damit nur solche Leute betrauen, deren Intelligenz eine gewisse Gewähr dafür leistet, daß die vorgeschriebenen Schutzmaßregeln auch in zweckentsprechender Weise durchgeführt werden, und nicht durch Unwissenheit, Faulheit oder Leichtsinn Unzuträglichkeiten entstehen, die sich vermeiden lassen; denn der weitaus größte Teil der Vergiftungsfälle pflegt erfahrungsgemäß nur bei solchen Arbeitern vorzukommen, denen eine genügende Kenntnis von der Gefährlichkeit der von ihnen behandelten Produkte mangelt.

Es muß also vor allem die Fabrikation des Schweinfurtergrüns nur in solchen Räumlichkeiten vorgenommen werden, die getrennt von den übrigen Fabriklokalitäten liegen, und die hoch und luftig genug sind, um den Arbeitern genügenden Schutz zu gewähren. Als Rohmaterial kommen in neuester Zeit für die Fabrikation ausschließlich Kupfervitriol, Arsenik (arsenige Säure), Ammoniaksoda und Essig in Betracht, während die älteren Vorschriften, die sich hauptsächlich auf die Verwendung von basischem Grünspan und Arsenik beschränkten, fast vollständig außer Gebrauch gekommen sind. Bei jeder Methode gilt in bezug auf die Fabrikationseinrichtung der gleiche Grundsatz, daß nämlich die Rohmaterialien, jedes für sich, in besonderen Gefäßen gelöst und die Lösungen in einem dritten tieferstehenden und möglichst flachen Behälter, der zugleich als Kristallisationsgefäß dient, vereinigt werden, wo alsdann gewöhnlich auch das Auswaschen, Mischen usw. vorgenommen wird.

Die Abmessungen der Gefäße richten sich natürlich nach der jeweiligen Ausdehnung des Betriebes, doch gibt es schließlich auch hierin eine ganz bestimmte Grenze insofern, als durch allzu groß bemessene Behälter die Unsicherheit, besonders des Kristallisationsvorganges erheblich gesteigert wird. Für einen mittleren Betrieb von 150—200 kg Tagesproduktion eignen sich die in folgendem angeführten Größenverhältnisse. Der Fällbottich, welcher, um durch Darbietung einer möglichst großen Fläche die Kristallisation zu begünstigen, mehr breit als hoch gewählt wird, besitzt einen Durchmesser von 2½—3 m und eine Höhe von kaum 0,75 m, eher weniger.

und ist so aufzustellen, daß die Lösungen der Rohmaterialien rasch und bequem zugelassen werden können. Zum Auflösen des Arseniks

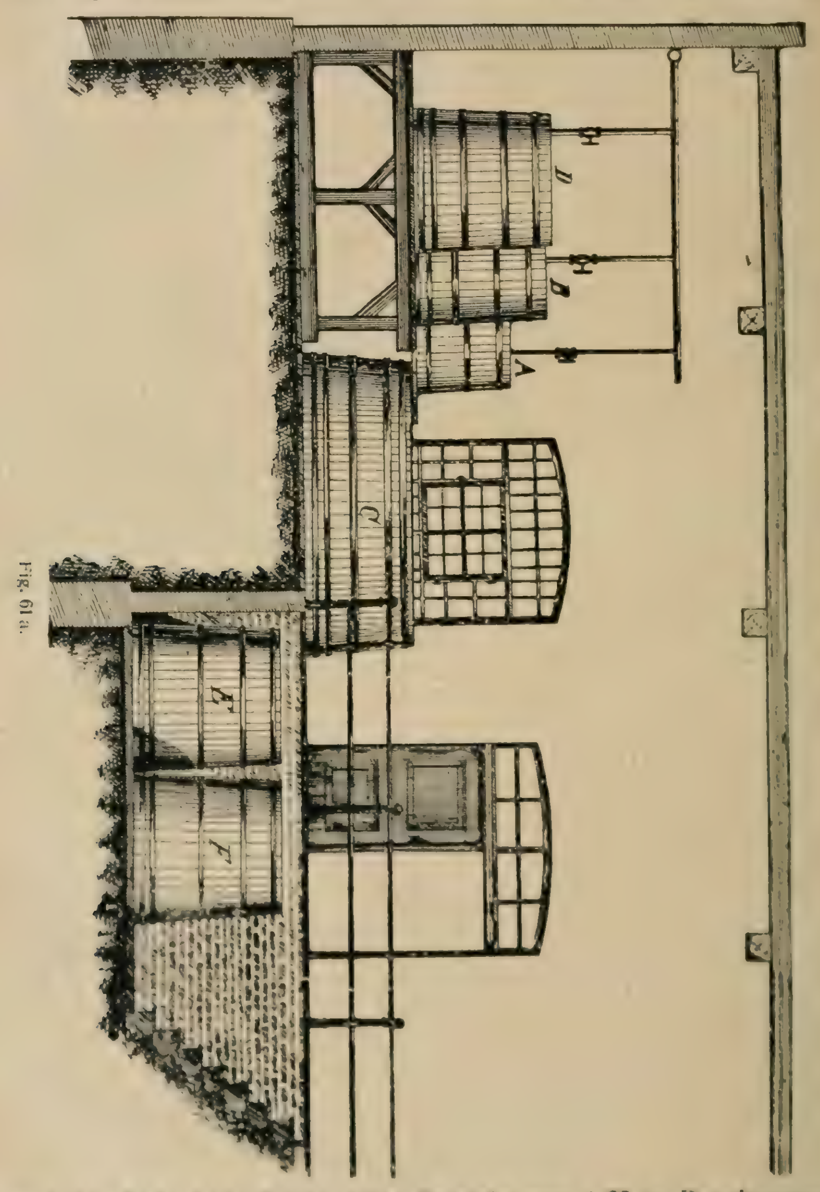


Fig. 61 a.

und der Soda bedarf man eines Bottichs von 1,25 m Durchmesser und 1 m Höhe, für den Kupfervitriol (bzw. Grünspan), der stets für

sich allein, und zwar in möglichst wenig Wasser zu lösen ist, eines solchen von etwa 0,75 m Durchmesser und eben solcher Höhe. Wenn es der Raum gestattet, so sollte man auch für den Essig einen besonderen Bottich aufstellen, und zwar ungefähr von derselben Größe, wie derjenige für Arsenik und Soda. Ist dies jedoch nicht angängig, so kann man für den Essig, der ganz zuletzt zugegeben wird, den bereits früher freigewordenen Arsenikbottich benützen.

Außer den genannten Bottichen, die alle mit Dampfrohren zum Erhitzen der Flüssigkeiten versehen sein müssen, benötigt man noch zweier Bottiche, die zur Aufnahme der über dem abgestandenen Niederschlage befindlichen, noch stark kupferhaltigen und deshalb stets blau gefärbten Flüssigkeit dienen, und die so angeordnet sind,

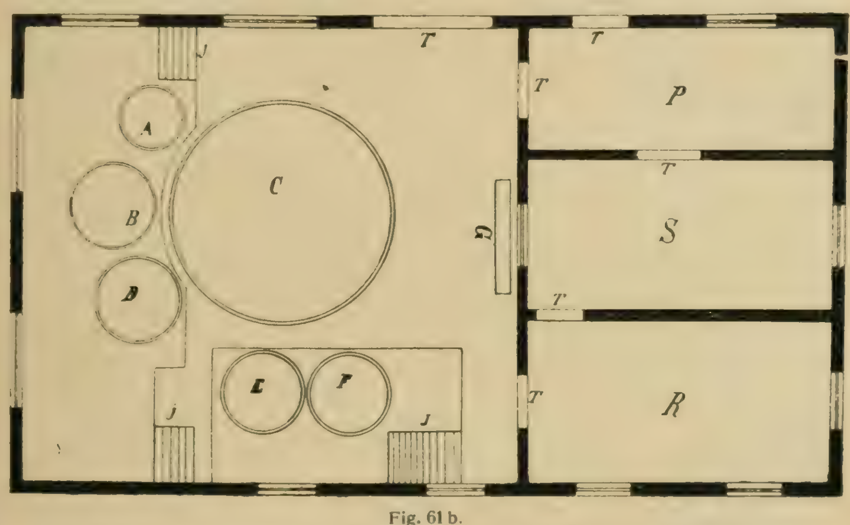


Fig. 61 b.

TT = Türen. jjj = Stiegen. S = Sieb- und Sortierraum.
G = Presse. P = Packraum. R = Trockenraum.

daß diese Flüssigkeit unmittelbar vom Fällbottich aus bequem abgelassen werden kann. Die sämtlichen Lösebottiche, einschließlich desjenigen für den Essig, sind demnach so aufzustellen, daß ihre Ausflußöffnungen eben noch über dem Rande des Fällbottichs liegen, während die beiden letztgenannten Bottiche, wenn der Arbeitsraum, was wohl meistens der Fall ist, sich zu ebener Erde befindet, in den Boden eingelassen werden müssen.

Um nicht durch unzweckmäßiges Herumschleppen der abgepreßten oder schon ausgetrockneten Farbe in Räume, welche außerhalb des Fabrikationsraumes liegen, die Gefahr für die damit Beschäftigten zu erhöhen, ist es ratsam, die Trockenkammern sowohl als auch die Räume, in denen die Sieb- und Sortiermaschinen zur Aufstellung kommen und das Verpacken geschieht, direkt mit dem

Hauptraume zu verbinden, wie aus der Zeichnung (Fig. 61 b, Grundriß) ersichtlich ist.

Obgleich die alte (Schweinfurter) Methode für die heutige Farbentechnik, die billigere Vorschriften kennt, wohl kaum mehr in Betracht kommt, so wollen wir sie hier der Vollständigkeit halber doch beschreiben, um so mehr, als sie am besten geeignet erscheint, in die später zu beschreibende, umständlichere Fabrikation aus Kupfervitriol, Arsenik, Soda und Essig einzuführen. Die Anordnung der Bottiche zum Lösen der Rohmaterialien, einschließlich des Fäll- bzw. Kristallisationsbottichs bleibt dem Grundsatze nach bei diesem Verfahren dieselbe, wie angegeben wurde, nur daß allenfalls die Maße geringere sein könnten. Zwar bediente man sich früher zum Auflösen des Grünspans und Arseniks je eines geräumigen kupfernen Kessels über direktem Feuer, die nebeneinander so eingemauert waren, daß die Entleerung der fertigen Lösungen in ein vorgestelltes Gefäß, wo alsdann die weitere Behandlung des erhaltenen Niederschlages vorgenommen wurde, leicht erfolgen konnte, doch ist diese Anordnung auf das Ergebnis ohne nennenswerten Einfluß. Einige, allerdings leicht zu hebende Schwierigkeiten bildet nur das Lösen des Arseniks mittels Dampf. Die Arbeitsweise ist folgende:

Man beschickt am Abend den kleinsten Lösebottich (A) mit 70 kg rohem, in möglichst kleine Stücke zerschlagenem, französischem Grünspan und übergießt diesen mit etwa 250 Liter heißem Wasser, worauf man ihn über Nacht gründlich weichen läßt. Am anderen Morgen füllt man den Arsenikbottich (B) mit 500 Liter Wasser, erhitzt es durch Einleiten von Dampf zum Sieden und trägt nach und nach unter flottem Umrühren 100 kg weißen, feinstgemahlenen Arsenik ein. Die Auflösung geht sehr langsam und nur unter fortgesetztem Kochen vor sich. Dabei muß die Zuleitung des Dampfes, wenn einmal die Siedetemperatur erreicht ist, so geregelt werden, daß ein Aufspritzen der Flüssigkeit nicht eintritt. Durch den sich verdichtenden Dampf wird die Menge der Arsenikflüssigkeit vergrößert, was den Löseprozeß wesentlich unterstützt. Nach etwa 4stündigem Kochen ist dieser gewöhnlich beendet. Um sich zu überzeugen, daß die Lösung des Arseniks eine vollständige ist, beobachtet man, ob eine Probe der Flüssigkeit im Reagenzglase nach einigem Stehen einen Rückstand von ungelöstem Arsenik absetzt, oder ob die Lösung klar bleibt. Im ersteren Falle muß das Kochen bis zur endgültigen Auflösung fortgesetzt werden. Ist diese erreicht, so ergänzt man nach einem durch Ausmessen vorher am Bottich angebrachten Zeichen (gewöhnlich ein breitköpfiger Kupfer- oder Messingnagel) die Flüssigkeit durch Zufügen von kaltem, oder noch besser heißem Wasser, auf etwa 1450 Liter und erhitzt von neuem zum Sieden.

Gegen Ende des Arseniklösungsverlaufs beginnt man mit der Erhitzung des eingeweichten Grünspans. Diese darf jedoch nicht bis

zum Siedepunkt, sondern höchstens bis 80° C. getrieben werden, weil andernfalls, wie schon erwähnt, niemals einwandfreie Grüne entstehen. Da die zum Weichen des Grünspans angesetzten 250 Liter Wasser nicht ausreichen, ihn in den Zustand überzuführen, in dem er zur Fällung am besten geeignet ist, so muß die Wassermenge allmählich auf 500 Liter ergänzt werden, was in derselben Weise geschieht, wie beim Arsenik angegeben wurde. Es darf auch bei dieser Verrichtung mit dem Umrühren der Flüssigkeit nicht gespart werden, weil der Grünspan niemals vollständig in Lösung geht, sondern mit der angeführten Wassermenge eben nur in die Form einer breiartigen Masse übergeführt werden kann. Diese muß aber eine vollkommen gleichmäßige sein, frei von Knollen oder Brocken festen Grünspans, die, wenn auch noch so klein, einer Umsetzung mit Arsenik nicht unterliegen und im günstigsten Falle das gewonnene Grün verunreinigen würden.

Die Vereinigung der (zweckmäßig einige Zeit abgestandenen) Arseniklösung mit dem nun flüssigen Grünspan geschieht in dem flachen Fällbottich (C), und zwar kann man sie auf zweierlei Weise vornehmen. Entweder man läßt zuerst den gelösten Arsenik zu ungefähr zwei Dritteln seines Volumens in den Fällbottich laufen und dann die Grünspanflüssigkeit sofort folgen, wobei eine Abkühlung der Arseniklösung unvermeidlich und eine langsamere Kristallisation, die allerdings auch ein dunkleres Grün bedingt, die natürliche Folge ist — oder aber man öffnet die Ablaßhähne der Lösebottiche gleichzeitig und bewirkt so die sofortige Vereinigung der Lösungen, welche jede durch ein Messingsieb laufen muß, um etwa vorhandene Verunreinigungen zurückzulassen. Auch wenn man den letzteren Weg der Fällung wählt — was übrigens am häufigsten geschieht — ist es allgemein Regel, den Arsenikbottich zuerst nur zu zwei Dritteln seines Inhaltes zu entleeren und den Rest der Lösung erst nach 2 bis 3 Stunden zulaufen zu lassen.

Durch die Vereinigung der Arsenik- und Grünspanflüssigkeit entsteht ein anfangs käsiger, später schleimiger Niederschlag von unansehnlicher, schmutzig-gelbgrüner Färbung, die aber in dem Maße lebhafter wird, als der Niederschlag in die kristallinische Form übergeht, ein Vorgang, der an keine bestimmte Zeit gebunden zu sein scheint, denn er wickelt sich bei gleichen Temperaturen und gleichen Flüssigkeitsmengen sehr verschieden, einmal in 3 Stunden, ein andermal unter genau denselben Bedingungen, aber auch erst in 4—5 Stunden ab. Unter allen Umständen muß zur Erzielung eines gleichartigen Niederschlages beim Zusammenfließen der Lösungen mit einer langstieligen Krücke (Fig. 2) so lange umgerührt werden, bis der letzte Rest der Grünspanflüssigkeit zugeflossen ist. Nur so erzielt man in den meisten Fällen einen gleichmäßigen Verlauf der Kristallisation und damit ein einheitlich gefärbtes Grün. Die Ansicht, daß der schmutziggrün gefärbte Niederschlag von vornherein zur ausge-

prägteren Kristallbildung nicht fähig sei, wenn er bei seiner Entstehung durch Umrühren verändert wurde, ist eine vollkommen irrige, ohne Frage aber ist die Unterlassung des gründlichen Umrührens die Ursache, daß infolge der ungleichmäßigen Beschaffenheit des Niederschlages die Kristallbildung in dichteren oder dünnflüssigeren Schichten rascher oder langsamer stattfindet, womit ohne Zweifel eine Verzögerung des ganzen Vorganges verbunden ist.

Kurze Zeit nach dem ersten Umrühren des Niederschlages bilden sich auf der Oberfläche schweinfurtergrünähnlich gefärbte Blasen, deren Anzahl sich nach und nach vermehrt und auf eine innere Bewegung der Masse schließen läßt. Zugleich macht die schmutzig-trübe, gelbgrüne Färbung einer lebhaft grüneren Platz, der Niederschlag zieht sich merklich zusammen und sinkt zu Boden, die überstehende Flüssigkeit färbt sich allmählich blaugrün. Die Kristallbildung ist in vollem Gange. Wenn etwa 2½ Stunden die Grünbildung bei vollständiger Ruhe des Niederschlages vor sich gegangen ist, rührt man mit einigen Krückenzügen vorsichtig um und läßt den Rest der Arseniklösung rasch zufließen. Nach weiteren 3—4 Stunden, während welcher ein neuerliches Umrühren nicht mehr ratsam ist, kann der Bildungsvorgang als beendet angesehen werden. Man erkennt den richtigen Zeitpunkt daran, daß mehrere, mittels eines kupfernen Spatels an verschiedenen Stellen des Fällbottichs herausgehobene Proben beim Ausstreichen eine durch alle Schichten gleichmäßig verlaufende, lebhafte grüne Färbung besitzen. Man rührt nochmals, diesmal aber gründlich um, und läßt danach weitere 2 Stunden ruhig stehen. Das Grün setzt sich nunmehr fest zu Boden des Fällbottichs und scheidet dabei eine klare blaue Flüssigkeit ab, die man in die beiden Bottiche E und F abzapft und hier, wie später zu beschreiben, weiter verarbeitet.

Das entstandene Schweinfurtergrün selbst wird mindestens zweimal mit lauwarmem Wasser, das man unterdessen im Arsenikbottich vorbereitet hat, ausgewaschen, filtriert, gepreßt und getrocknet.

Will man bei der Darstellung des Schweinfurtergrüns nach diesem Verfahren, an Stelle des basischen Grünspans kristallisierten verwenden, so bedarf man von letzterem 100 kg auf 100 kg Arsenik und erhält 80—85 kg Grün, d. h. genau dieselbe Menge, wie mit obigen 70 kg basischen Grünspans.

Bei der neueren Herstellungsweise des Schweinfurtergrüns, aus Kupfervitriol, Arsenik, Soda und Essig, muß man den am Morgen begonnenen Ansatz am Abend desselben Tages zum mindesten unter die Presse bringen, was bei richtiger Arbeitseinteilung auch ohne Schwierigkeiten gelingt.

Man beginnt am frühen Morgen die Arbeit damit, daß man in den halb mit Wasser von 75—80° gefüllten Arsenikbottich 40 kg reinste Ammoniaksoda einträgt. Wenn letztere gelöst ist, setzt man

unter anhaltendem Umrühren nach und nach 78 kg weißen, feinpulverigen Arsenik zu und leitet nun mit der gebotenen Vorsicht so lange Dampf ein, bis nach etwa 4 Stunden völlige Lösung des Arseniks eingetreten ist.

. Vor beendigter Auflösung des Arseniks beschickt man den kleinen Bottich (A) mit 93,5 kg reinstem schwedischem oder sächsischem Kupfervitriol, füllt den Bottich bis zu einem Viertel seines Inhaltes mit klarem Wasser und bringt das Kupfersulfat durch Einleiten von Dampf in Lösung. Als wichtige Regel gilt, daß die Lösung unter Aufwand einer möglichst geringen Wassermenge vorgenommen wird, daher soll auch durch überflüssige Zuleitung von Dampf die Menge der einmal erzielten Lösung nicht unnützerweise vergrößert, diese dagegen besonders ausgiebig umgerührt werden.

Nachdem sich die alkalische heiße Arseniklösung durch Stehen etwas geklärt hat, läßt man sie möglichst rasch in den Arbeitsbottich fließen. Danach folgt sofort in derselben Weise die Kupfersulfatlösung, die klar und sehr heiß (wenigstens 90° C.) sein muß. Beide Lösungen fließen durch ein feines Messingsieb. Als Fällungsprodukt entsteht arsenigsaures Kupfer, ein schmutzig-olivgrün gefärbter Niederschlag, der mit dem aus Grünspan und Arsenik erhaltenen identisch ist und überhaupt immer entsteht, wenn lösliche Kupferoxydsalze mit arseniger Säure (Arsenik) umgesetzt werden. Erst durch die später hinzutretende Einwirkung freier Essigsäure oder ihrer Alkaliverbindungen, bildet sich das grüne Doppelsalz, essigarsenigsaures Kupferoxyd—Schweinfurtergrün.

Die Bildung des arsenigsauren Kupferoxydes geht unter lebhafter Entwicklung von Kohlensäure (von der Soda herrührend) vor sich, deren Entweichen sich durch das bekannte Aufbrausen bemerkbar macht und durch vorsichtiges, nicht zu hastiges Mischen mittels der Rührkrücke zu unterstützen ist. Durch das Rühren ist jedoch nicht möglich, die gebundene Kohlensäure gänzlich frei zu machen, schon deshalb nicht, weil das Umrühren infolge der dadurch bedingten Temperaturerniedrigung nicht allzu lange fortgesetzt werden darf — die Entwicklung des Kohlendioxydes findet vielmehr, allerdings in weniger intensiver Weise als am Anfang, durch alle Phasen des Bildungsvorganges von Schweinfurtergrün statt und ist gewöhnlich erst mit der Kristallisation beendigt. Diese langsame Entwicklung der Kohlensäure trägt viel zur gleichmäßigen Ausbildung der Grünkriställchen bei und ist deshalb gern gesehen.

Wenn nach beendigtem Umrühren der olivgrüne Niederschlag von arsenigsaurem Kupferoxyd im Fällbottich etwa 10—20 Minuten ruhig gestanden hat, kann die Zugabe des Essigs erfolgen, jedoch soll man beachten, daß die Temperatur des Niederschlages dabei nicht mehr als höchstens 85° C. und nicht weniger als 82—83° betrage. Die Dauer des Stehens nach dem Rühren des Niederschlages richtet sich also einigermaßen nach dem Eintritt dieser Temperaturen.

Um eine allzu heftige Kohlensäureentwicklung zu vermeiden, muß die verwendete Essigsäure vorher stark verdünnt werden. Man versetzt daher 91,5 kg käufliche Essigsäure 6° Bé mit der doppelten Gewichtsmenge kalten Wassers (10—12° C.) und fügt alsdann so viel heißes Wasser hinzu, bis die Mischung eine Temperatur von 20—22° C. angenommen hat. Da von der Schnelligkeit des Zusatzes viel abhängt, so muß die Ausflußöffnung des Essigbottichs so groß sein, daß die ganze Entleerung in einem Zeitraum von etwa 2 bis 3 Minuten geschehen kann. Es darf, wenn richtig gearbeitet wurde, während oder sofort nach der Zugabe des Essigs unter keinen Umständen eine Kohlensäureentwicklung stattfinden. Ist dies der Fall, so kann man fast mit Sicherheit annehmen, daß das Grün zu hell ausfallen wird. Die Entwicklung der Kohlensäure soll vielmehr erst nach Verlauf von 10—15 Minuten beginnen, und zwar zeigt sie sich bei normaler Reaktion zuerst dadurch an, daß die Masse im Arbeitsbottich anfängt zu gären, dann tritt ein plötzliches Kräuseln der Flüssigkeit ein und schließlich ein ziemlich heftiges Aufschäumen. Man darf nunmehr eine kurze Zeit vorsichtig umrühren, weil dadurch die beginnende Kristallbildung befördert werden kann, zeigen sich keine Blasen mehr, so stellt man das Rühren ein und überläßt die Flüssigkeit der Ruhe. Die bis jetzt immer noch schmutziggrüne Farbe des Niederschlages geht nun zusehends in ein lebhafteres Grün über, und nach Ablauf von einer Stunde etwa ist die Bildung des Schweinfurtergrüns beendet. Man rührt nochmals vorsichtig um, damit alles arsenigsaure Kupfer, das etwa noch am Boden des Fällbottichs haftet, in das essigsaure Salz übergeführt werde und läßt dann neuerdings 1 Stunde ruhig stehen. Während dieser Zeit entweicht fast gar keine Kohlensäure mehr. Wenn man nun nochmals gründlich durchrührt, wird man finden, daß die Masse eine ganz gleichmäßige Färbung angenommen hat. Trotzdem wartet man noch 1 Stunde, bis man die über der Farbe stehende blaue Flüssigkeit abläßt und zum Auswaschen schreitet.

Zu letzterem Zwecke bringt man schon vorher in den Essigsäure- oder Arsenikbottich eingefülltes Wasser zum Sieden.

Das fertige, im Kristallisationsbottich zurückgebliebene Schweinfurtergrün wird nun zweimal mit dem etwas abgekühlten Wasser ausgewaschen, alsdann filtriert, gepreßt, mit kupfernen Messern in Stücke geschnitten und bei ca. 35° C. ausgetrocknet. Als gesiebte Ware kommt es unter der Marke 707 in den Handel. Es muß bemerkt werden, daß nicht alle Ansätze, nach welchem Verfahren man auch arbeite, immer ein und dieselbe Färbung zeigen, sondern vielmehr sehr verschiedenartig, bald gelblicher, grünlicher oder bläulicher ausfallen können, je nachdem die Kriställchen mehr oder weniger ausgebildet sind, weshalb jeder neu erhaltene Ansatz mit den schon vorhandenen Sätzen genau verglichen und bei der jeweilig passenden Vorratsmenge untergebracht werden muß. Gelingen gelegentlich

gewisse Ansätze in besonders grober Kristallbildung, die das Grün dunkler erscheinen läßt, so werden diese unter der Benennung Schweinfurtergrün 808 verkauft. Jedoch hängt das Gelingen dieser Sorte nur vom reinen Zufall ab, und es besteht für ihre Darstellung eine zuverlässige Vorschrift überhaupt nicht.

Die verschiedenen, gegenwärtig allerdings nur noch selten im Handel anzutreffenden Schweinfurtergrünsorten, welche einem Zusatze von Schwerspat, Gips, Chromgelb usw. ihren billigeren Handelswert oder aber ihre abweichenden Färbungen verdanken, werden dadurch erhalten, daß man reines Schweinfurtergrün mit den betreffenden Materialien mischt. Dies kann sowohl gleich nach dem Auswaschen des fertigen Grüns in der schon bekannten Weise, als auch in trockenem Zustande geschehen. Natürlich darf man im letzteren Falle das Gemenge nicht mahlen oder kollern, sondern mischt in einem hölzernen oder blechernen Rollfaß. Zur Gewinnung der sogenannten Papageigrüne, die man übrigens gegenwärtig, wenigstens für den Tapetendruck, durch ebenso feurige und absolut giftfreie Teerfarblacke ersetzen kann und muß, wird das ausgewaschene Schweinfurtergrün noch im Fällbottich mit einer kalten Auflösung von 2—10 kg Bleizucker, je nachdem eine bläulichere oder gelblichere Tönung gewünscht wird, versetzt, und dieser durch die entsprechende Menge von Kaliumbichromat, ebenfalls in kalter Lösung, langsam und unter Umrühren gefällt. Ein Auswaschen mit kaltem Wasser kann einmal vorgenommen werden, ist aber nicht unbedingt erforderlich.

Die schon mehrfach erwähnten Mutterlaugen des Schweinfurtergrüns, welche der Hauptsache nach aus freiem Arsenik, Essigsäure und gelöstem Schweinfurtergrün bestehen, lassen sich zur Erzeugung eines Abfallgrünes, im Handel unter dem Namen Sodagrün oder Grün 606 bekannt, verwerten, indem man die Mutterlauge von drei Schweinfurtergrünansätzen in den Sammelbottichen E und F mit einer Auflösung von 10 kg Ammoniaksoda unter Umrühren langsam neutralisiert. Diese Verrichtung muß in der Kälte vorgenommen werden. Nach der Neutralisation wird in denselben Zeitabständen gerührt, wie bei der Gewinnung von Grün 707 angegeben ist. Am folgenden Tage kann die über der gebildeten Farbe stehende Flüssigkeit, die nunmehr vollkommen farblos ist, abgelassen, und das Grün mindestens dreimal mit reinem kaltem Wasser gewaschen werden. Dann wird filtriert, abgepreßt, auf Trockenbretter verteilt und ebenfalls bei 35° C. getrocknet. Je schöner die Schweinfurtergrüne, von denen die Mutterlaugen stammten, vorher ausgefallen waren, um so lebhafter werden diese Sodagrüne. Sie gleichen fast vollkommen dem Grün 707, sind jedoch von etwas feinerem Korne.

Nimmt man die Neutralisierung der Mutterlaugen an Stelle der Soda mit reiner, dünner Kalkmilch vor, so ergeben sich sogenannte

Kalkarsengrüne, die eine etwas bläulichere Färbung besitzen als die vorher beschriebenen Abfallgrüne und weniger farbkräftig aussehen, im Gegensatz zu diesen aber auf Kalk (Kalkanstrich) ziemlich haltbar sind. Man setzt den gesammelten Grünlaugen so lange kalte, dünne Kalkmilch zu, bis ihre vollständige Entfärbung eintritt. Die Grüne werden nicht gewaschen, sondern gleich nach der Fällung und genügendem Absetzen filtriert, gepreßt und getrocknet und in Form von Brocken oder länglichen, gleichmäßigen Stücken, seltener in Pulverform, in den Handel gebracht.

Schweinfurtergrün wird als Öl- und als Wasserfarbe verwendet, deckt zwar nicht besonders, trocknet aber gut und ist in reiner Luft, welche keinen Schwefelwasserstoff enthält, sehr beständig. Man kann es durch Eiweiß auch auf Geweben fixieren (grüner Tarlatan). Früher wurde es viel zu Tapetenfarben verwendet, bis man entdeckte, daß infolge des Faulens des für die Tapeten verwendeten Leims und Kleisters eine Zersetzung der Farben entstehen kann, durch welche der giftige Arsenwasserstoff frei gemacht und den Bewohnern so tapezierter Zimmer höchst gefährlich werden kann.

Schweinfurtergrün löst sich — ebenso wie Grünspan — leicht in Säuren und in Ammoniak. Unlösliche Rückstände deuten immer auf Verfälschung oder anderweitige Zumischungen. Beim Erhitzen im Reagenzglase entwickelt sich Kakodylgeruch.

Übergießt man das Farbpulver mit mäßig verdünnter Schwefelsäure und erwärmt, so entwickeln sich nach Essigsäure riechende Gase.

Weiteres über Untersuchungen siehe Bolley-Stahlschmidt, Handb. der techn. chem. Unters. 1889; Lunge, Unters. Bd. III.

Braunschweigergrün.

Während man gegenwärtig unter dieser Bezeichnung auch das schon früher beschriebene Bremerblau versteht, galt sie früher ausschließlich einer sehr hellen und daher wenig ansehnlichen bläulichgrünen Farbe, die heute nur noch selten fabrikmäßig hergestellt wird[1]. Da jedoch ihre Bereitungsweise für eine Reihe zum Teil weit tieferer Farben maßgebend wurde, so sei sie hier einer näheren Betrachtung unterzogen. Im kleinen Bottich A (Fig. 61a) werden 75 kg schwedischer (oder anderer, möglichst eisenfreier) Kupfervitriol mit 250 Liter heißem Wasser übergossen und unter Einleiten von Dampf und fortgesetztem Umrühren gelöst. Dann setzt man $1\frac{1}{2}$ kg Weinstein zu, kocht nochmals auf, läßt das Gemisch in den Fällbottich C abfließen und verdünnt es hier mit der 3–4fachen Menge kalten Wassers. Anderseits werden 150 g Arsenik mit 7,5 g kalzinierter Soda in einem (am besten emaillierten) Topfe über

[1] Später ging die Benennung „Braunschweigergrün“, allerdings mit Unrecht, auch auf das unverhältnismäßig viel leuchtendere Schweinfurtergrün über.

direktem Feuer (in ca. 50 Liter Wasser) gelöst und unter Umrühren mit der Kupfervitriollösung im Hauptbottich vereinigt. Unterdessen hat man sich eine dünne Kalkmilch aus 17—20 kg gebranntem Kalk, den man erst ablöscht und dann mit Wasser verdünnt, bereitet, von welcher man nun der Kupfervitriolflüssigkeit so lange zusetzt, bis eine vollständige Fällung eingetreten ist, wobei man anhaltend umrührt und einen Kalküberschuß möglichst zu vermeiden sucht. Man läßt dann absetzen, zapft die über dem Niederschlag befindliche, vollkommen farblose Flüssigkeit ab und wäscht danach 2—3mal mit kaltem Wasser aus. Schließlich wird die erhaltene Farbe filtriert, gepreßt, in vierkantige Stücke geschnitten und bei niedriger Temperatur getrocknet. Man erhält aus den angegebenen Gewichtsmengen der Rohmaterialien gegen 60 kg trockener Farbe. Zur Herstellung geringerer Sorten kann man einen Zusatz von Schwerspat machen, darf damit jedoch nicht sehr weit gehen, weil die ohnehin wenig ausgiebige Farbe durch die weiße Beimischung natürlich sofort stark beeinflußt wird. Während das Braunschweigergrün früher als Kalkfarbe sich einer verbreiteten Anwendung erfreute, ist es heute durch das viel billigere und farbkräftigere Ultramarin verdrängt.

Es ist anzunehmen, daß das Braunschweigergrün seine Herstellungsweise dem Bestreben verdankt, das natürliche Berggrün, die wahrscheinlich älteste grüne Farbe, auf künstlichem Wege zu gewinnen. Dies schien jedoch nur teilweise gelungen zu sein, denn später kamen unter der Benennung „Berggrün" Produkte in den Handel, die neben Präparaten von ähnlicher Zusammensetzung wie das Braunschweigergrün auch größere oder geringere Beimischung von Schweinfurtergrün enthielten. Dadurch wurde die Kalkechtheit dieser Farben jedoch bedeutend herabgemindert, und sie kamen deshalb mehr und mehr aus dem Gebrauche. Später nahm dann eine bestimmte Sorte, das nachstehend beschriebene sogenannte Neuwiedergrün, den ersten Platz unter den Kalkgrünen ein, und es mag daher kommen, daß genannte Farbe vielfach auch mit dem Namen Berggrün belegt wurde.

Im vorigen Jahrhundert wurden unter dem Namen Berggrün, auch Auersperggrün, Farben verstanden, die durch Erhitzen von basischem Kupfercarbonat mit bis zur Hälfte seines Gewichtes Weinstein in wässerigem Brei erhalten wurden. In Mischung mit Schüttgelb und gelben Erdfarben soll diese Farbe auch gegenwärtig noch Verwendung finden.

Neuwiedergrün.

Diese Farbe, die früher vorwiegend als Wasserfarbe bedeutende Anwendung fand, ist heute ebenso wie ihre zahllosen Abarten fast vollständig vom Markte verschwunden und wird nur noch in einzelnen Fällen zu ganz bestimmten Zwecken verlangt. Im Grunde genommen stellt sie nur ein Gemisch von Schweinfurtergrün mit wechselnden

Mengen von Schwerspat, Gips, für bessere Sorten auch Blanc fixe vor und kann daher ebensowohl durch einfaches Mischen dieser Materialien mit ersterem, als auch nach einem besonderen Verfahren auf nassem Wege erhalten werden. Da sich dieses durchaus der Herstellungsweise des Schweinfurtergrüns anschließt und ein Unterschied nur in den Mengenverhältnissen der angewendeten Rohmaterialien besteht, so können wir die fabrikmäßige Darstellung des Neuwiedergrüns wesentlich kürzer behandeln.

Die neuere Vorschrift zur Gewinnung des Neuwiedergrüns, wonach immerhin noch die lebhafteste Tönung dieser im Vergleich zum Schweinfurtergrün natürlich bedeutend matteren Farbe erhalten wird, ist folgende:

50 kg in kleine Brocken zerschlagener basischer Grünspan werden in dem Lösebottich A (Fig. 61a) durch ungefähr 24 Stunden in 100 Liter warmem Wasser aufgeweicht und die gequollene Masse so lange durcheinandergerührt, bis sie eine gleichmäßige, breiartige Konsistenz angenommen hat. Anderseits löst man 50 kg weißen gemahlenen Arsenik im Bottich B in derselben Weise, wie schon bei der Schweinfurter Methode beschrieben wurde, ergänzt die erhaltene Flüssigkeit auf 750 Liter und schlämmt 70 kg feinstpulverisierten Gips, den man mit warmem Wasser anrührt, durch ein feinmaschiges Sieb zu der kochenden Lösung. Hierauf werden die Zapfen von A und B gleichzeitig entfernt und die Grünspanflüssigkeit mit der Arseniklösung im Fällbottich C unter lebhaftem Umrühren, das man besonders auch im Arsenikbottich bis zu seiner völligen Entleerung fortsetzt, vereinigt. Der entstandene, uns schon bekannte Niederschlag von essig-arsenigsaurem Kupferoxyd wird dann mit der Rührkrücke so lange durcheinander gemischt, bis er vollkommen erkaltet ist. Im Verlaufe dieser Verrichtung, jedenfalls aber nur, so lange der Niederschlag noch warm ist, kann der Zusatz von Schwerspat, wenn solcher gewünscht wird, in derselben Art, wie derjenige des Gipses — natürlich ebenfalls durch ein Haar- oder Messingsieb — erfolgen. Wenn sich die Farbe abgesetzt hat, wird sie filtriert, gepreßt und getrocknet, und kommt dann entweder in regelmäßig geschnittenen Stücken oder auch in Pulverform in den Handel.

Eine andere Darstellungsweise des Neuwiedergrüns — unseren früheren Ausführungen nach die ältere, oder überhaupt die älteste — lehnt sich an diejenige des Braunschweigergrüns an und rechtfertigt damit den Ruf dieser Sorte Neuwiedergrüns als Kalkfarbe, was die nach dem ersten Verfahren erhaltene Sorte nicht ist. Seine größere Ausgiebigkeit und bedeutend grünlichere Färbung verdankt das Neuwieder Kalkgrün dem Umstand, daß nach dem genannten Verfahren eine erheblich größere Menge Kupferoxyd an Arsenik gebunden wird. In der Arbeitsweise besteht demnach ein eigentlicher Unterschied zwischen dieser Methode und der Braunschweiger nicht, nur daß bei den zahlreichen Vorschriften eine größere oder geringere

Menge Arsenik zur Verwendung kommt, wodurch die verschiedenen Farbenabstufungen erzielt werden. Die Tatsache, daß mit der Zunahme des arsenigsauren Kupfers in der Verbindung die Kalkechtheit abnimmt, bedingt die Einhaltung einer ganz bestimmten Grenze in der Verwendung des Arseniks, wodurch auch die Farbkraft des Neuwiedergrüns auf ein gewisses Maß eingeschränkt bleibt. Es sind in folgender Tabelle die nach den bekanntesten Vorschriften zur Anwendung gelangenden Gewichtsmengen der Rohmaterialien in übersichtlicher Weise nebeneinander gestellt, um die Möglichkeit zu bieten, sich in dem Durcheinander von Rezepten rascher zurechtzufinden.

	A. Braunschweigergrün:	B. Neuwiedergrün: I	II	III	IV	V	VI	Kaisergrün:
Kupfervitriol	75	75	64	64	64	50	50	105
Weinstein	1,5	1,5	—	—	—	—	1,0	—
Arsenik, pulv.	0,15	2	12	10	6	5	10	66
Soda (oder Pottasche), kalzin.	7,5	7—9	—	—	—	50	40	—
Kalk, gewöhnlicher	17—20	17	8	16	16	—	8	—
Wienerkalk	—	—	—	—	—	—	—	21
Schwerspat	X	20	30	30	30	30	30	50
Gips	X	10	—	—	—	10	10	—
Essig 6° Bé	—	—	—	—	—	—	—	36

Wie aus vorstehender Tabelle ersichtlich, sind die Vorschriften für die Sorten I, V und VI derjenigen zur Herstellung des Braunschweigergrüns bis auf die Arsenikmenge, welche bei ersteren ungleich größer ist, ziemlich ähnlich, und auch die Arbeitsweise unterscheidet sich in keiner Hinsicht von jener der Braunschweiger Methode.

Die Sorten II bis IV einschließlich sind ohne Soda (zum Lösen des Arseniks) dargestellt, die einzelnen Verrichtungen, besonders das Lösen der arsenigen Säure in Wasser, sind also in derselben Weise, wie bei dem alten Schweinfurter Verfahren angegeben ist, vorzunehmen, während der Zusatz von Kalk nach der Braunschweiger Vorschrift geschieht.

Das sogenannte Kaisergrün, eines von den unzähligen Produkten, welches seine Entstehung mehr oder weniger glücklich gewählten Gewichtsverhältnissen zwischen Arsenik, Kupfervitriol und Essig verdankt, ist eine Farbe, die gegenwärtig noch hie und da im Handel angetroffen wird, und deren Herstellungsweise deshalb hier kurz beschrieben werden möge. Seinem Charakter nach ist das wenig farbkräftige Kaisergrün, wie sein hoher Arsenikgehalt leicht erraten läßt, weder eine ausgeprägte Kalkfarbe, noch eine besonders deckende Ölfarbe, steht also hinsichtlich seiner Verwendbarkeit zwischen dem Schweinfurtergrün und dem Neuwieder Kalkgrün. Auch seine fabrikmäßige Darstellung nach älteren Vorschriften ließe sich weder bei der einen oder anderen Methode unterbringen, da diese jedoch

nach den heutigen Anschauungen wenig rationell sind, so möge die Herstellungsweise des Kaisergrüns nach den in neuerer Zeit gemachten Erfahrungen hier kurz wiedergegeben werden. Danach besitzt diese Farbe im allgemeinen dieselbe Zusammensetzung wie jene Kalkarsengrüne, welche durch Fällung der blauen Schweinfurtergrünflüssigkeit mittels Kalkmilch erhalten werden, nur tritt an Stelle des dort verwendeten gewöhnlichen Kalkes hier der reinere sogenannte Wienerkalk, während der hohe Gehalt an Kupfer, Arsenik und Essigsäure die Bildung einer Verbindung ähnlich dem Schweinfurtergrün vermuten läßt. Tatsächlich gelingt auch die Darstellung des Kaisergrüns, und zwar in weit lebhafterer Färbung als nach der veralteten Methode, wenn man denselben Weg dazu einschlägt, wie ihn das Schweinfurtergrünverfahren vorschreibt, nämlich erst das essig-arsenigsaure Kupfer entstehen läßt und danach die überschüssige blaugefärbte Lauge mit einer Lösung von Wienerkalk bis zur vollständigen Entfärbung ausfällt.

Bei dieser Fällung ist darauf zu achten, daß man von Kalkmilch nur so viel verwendet, als eben noch zur Entfärbung der blauen Laugen nötig ist, da ein Überschuß an Kalk die Färbung des essigarsenigsauren Kupfers, namentlich beim Austrocknen der Farbe, immerhin leicht trüben kann. Die Wienerkalklösung bereitet man sich natürlich in derselben Weise, wie dies mit dem gewöhnlichen Kalk geschieht und schon beschrieben wurde.

Nach anderen Angaben kann man Kaisergrün noch einfacher durch Mischen von Kalkarsengrünen mit fertigem Schweinfurtergrün in trockenem Zustande und in beliebigen Verhältnissen darstellen.

Außer den bisher beschriebenen Kupfer-Arsengrünen kamen, oder kommen auch heute noch grüne Kupferfarben unter den verschiedensten Bezeichnungen in den Handel, die jedoch alle ohne Ausnahme weiter nichts als willkürliche Mischungen aus den angeführten Hauptgattungen (Schweinfurter-, Neuwieder- und Kaisergrün) sind, und zwar entweder der reinen genannten Farben oder unter Zusatz von Schwerspat. Der besseren Übersicht halber haben wir die bekanntesten dieser Mischungen, wie sie in den älteren Lehrbüchern zu finden sind, in folgender Tabelle nebeneinandergestellt. Das Zusammenmischen der Bestandteile geschieht sowohl auf nassem, als auch auf trockenem Wege. Das erstere Verfahren haben wir schon beschrieben und es erübrigt nur noch, das Vermischen dieser Farben im trockenen Zustande zu besprechen. Abgesehen von deren äußerst giftigen Eigenschaften ist auch schon infolge der kristallinischen Beschaffenheit der meisten dieser Grüne eine gleiche Behandlung, wie sie bei vielen anderen Mineralfarben üblich ist, zwecks Vermahlens, Sichtens usw. völlig ausgeschlossen. Beim Vermischen dieser Farben untereinander oder mit Schwerspat ist jede Staubbildung aus Rücksicht auf die Gesundheit der damit Beschäftigten zu vermeiden, weshalb nur solche Apparate zur Verwendung kommen

dürfen, bei welchen die beweglichen Verschlüsse (Deckel, Türen, Schieber usw.) sowohl als auch die Fügungen, Verzahnungen der Kästen, Fässer, Trommeln usw. derartig sicher abgedichtet sind, daß ein Verstauben der Mischungen unmöglich wird. Die kristallinische Beschaffenheit der Kupferarsengrüne, besonders des Schweinfurtergrüns, läßt ein Verreiben der damit gemischten Farben auf Mahl- oder Kollergängen nicht zu, weil durch die damit verbundene Zerstörung ihrer Kristallform die so behandelten Farben ein mattes und fahles Aussehen bekommen würden, ein Nachteil, der um so mehr vermieden werden muß, als die Ausgiebigkeit beim Vermischen mit weißen Körpern schon ohnehin nachteilig beeinflußt wird. Um diesen ungünstigen Ausfall wenigstens einigermaßen auszugleichen, feuchtet man die farbigen Mischungen mit billigen hygroskopischen Salzlösungen (Kochsalz, Chlorcalcium usw.) oder auch in neuerer Zeit mit technischem Glyzerin, das mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt wird, in den Mischgefäßen an. Dieses Verfahren, obgleich wohl in erster Linie auf eine Täuschung des unerfahrenen Käufers berechnet, hat anderseits das Gute, daß es die Staubbildung, wenn auch nicht gerade ganz verhindert, so doch um ein Bedeutendes herabmindert.

Das Vermischen der Materialien geschieht in der Regel in Mischtrommeln, oder — da Kugeln aus den obengenannten Gründen nicht verwendet werden können — noch besser in gut zusammengefügten hölzernen Kästen von kubischer Form, die in einer Achse auf einem Gestelle ruhen und mit Hilfe einer Kurbel in drehende Bewegung gebracht werden (Fig. 62a u. b). Damit der Gang dieser Kästen ein gleichmäßiger sei, treibt die Kurbel sie durch Zahnräder an. Während bei Verwendung

Bezeichnung	Kirchberger-grün		Mitisgrün			Hochgrün		Neugrün		
Sorte	I	II	I	II	III	I	II	I	II	III
Schweinfurtergrün	—	—	55	45	35	80	60	20	10	10
Kaisergrün	50	40	45	55	65	—	—	40	50	50
Neuwiedergrün	—	—	—	—	—	—	—	20	20	—
Schwerspat	50	60	—	—	—	20	40	20	20	50
Chromgelb hell chem. rein	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Bezeichnung	Jasniger-grün		Pariser-grün		Patent-grün		Persisch-grün		Papageigrün			
Sorte	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	III	IV
Schweinfurtergrün	30	25	60	50	40	50	75	75	100	100	100	100
Kaisergrün	70	75	40	50	60	50	45	45	—	—	—	—
Neuwiedergrün	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Schwerspat	—	—	—	—	50	80	20	30	—	20	20	50
Chromgelb hell chem. rein	—	—	—	—	—	—	20	10	20	20	10	10

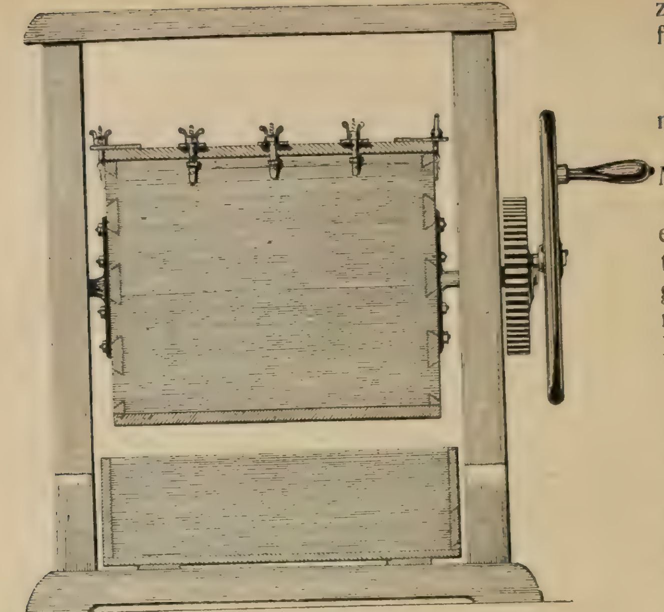


Fig. 62 a.

zylindrisch geformter oder faßartiger Mischtrommeln die zu mischenden Materialien bei der Drehung eine mehr gleitende Bewegung ausführen, wird diese Bewegung bei kubischer Form des Mischbehälters bei jeder Umdrehung viermal unterbrochen, wodurch eine innigere Mischung der Materialien erfolgt. Um jede Staubbildung sicher auszuschließen, kann man die Kästen im Innern mit einer Zinkblechbekleidung versehen. Der Deckel wird mittels starker Flügelschrauben, die in gabelartige Vorsprünge eingreifen und beim Öffnen des Kastens zurückgeklappt werden können, festgeschraubt und durch einen Gummistreifen staubfrei abgedichtet. Wenn die Materialien genügend durcheinander gemischt sind, öffnet man nach einiger Zeit der Ruhe, während der sich der Staub zum größten Teile absetzt, den Kasten, prüft durch

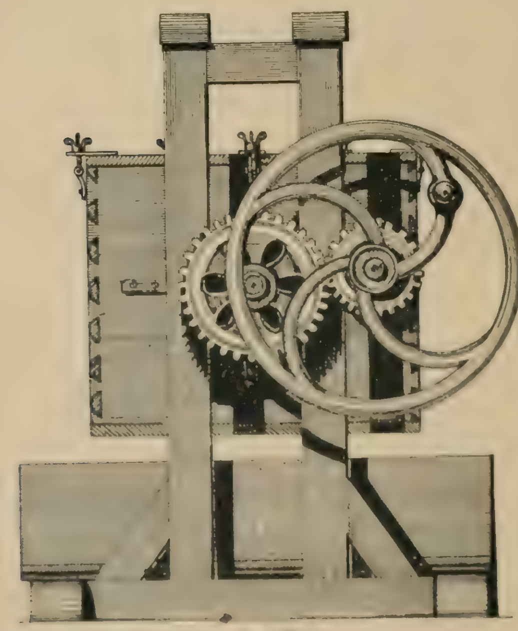


Fig. 62 b.

Ausstreichen einer Probe den Zustand der Mischung und gießt, wenn alles in Ordnung befunden ist, die zum Anfeuchten dienende Salzlösung in die Farbe, worauf man den Kasten von neuem so lange umlaufen läßt, bis eine vollkommen gleichmäßige Befeuchtung des Gemisches erzielt ist.

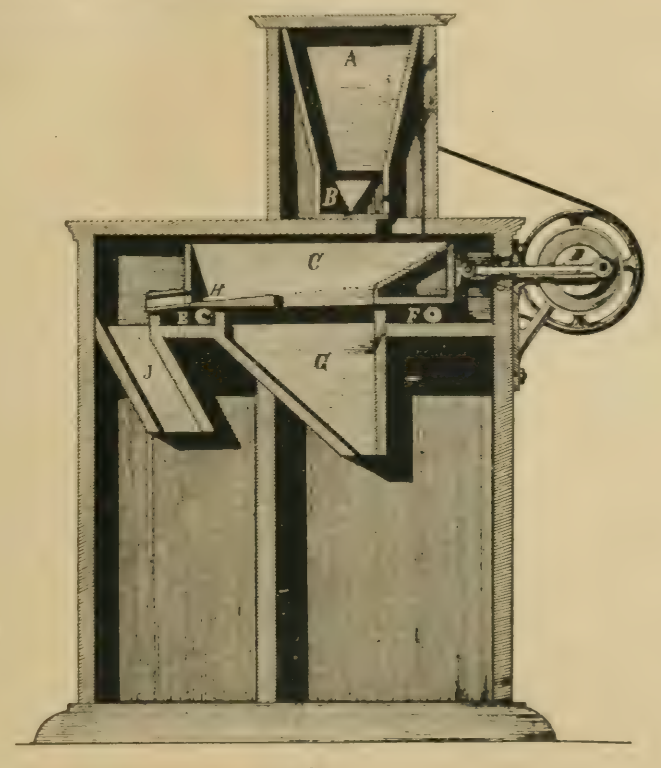


Fig. 63.

Zum Sichten sowohl des reinen Schweinfurtergrüns, als auch seiner Mischungen mit anderen Materialien bedient man sich zweckmäßig des in Fig. 63 abgebildeten Apparates, der in seinen Hauptbestandteilen aus einem viereckigen Siebrahmen, einer trichterförmigen Sammelvorrichtung für die gesichtete Farbe und einer schachtartigen Abteilung zur Aufnahme der vom Siebe nicht durchgelassenen Verunreinigungen oder gröberen Kriställchen besteht. Das Ganze ist in einem dichtschließenden, staubsicheren Behälter untergebracht. Die zu sichtenden Materialien werden in den Aufschütter A gebracht und von hier vermittels des sich drehenden Dreikants B auf das Sieb C befördert, dessen rüttelnde Bewegung durch die Exzenter D, E und F, deren Einrichtung aus der Zeichnung

leicht ersichtlich ist, bewirkt wird. Von D führt ein Riemen über die Scheibe D, deren verlängerte Achse mit dem Dreikant B verbunden ist und diesen in drehende Bewegung versetzt. Das gesichtete Material fällt in den Trichter G und gelangt schließlich in ein untergestelltes Faß, während die nicht durch das Siebgewebe gehenden Aussiebsel den Siebrahmen durch den Spalt H verlassen und durch den Schacht J von einem dicht darunter befindlichen Fasse aufgenommen werden. Um die beiden Fässer leichter und ohne Staubentwicklung befördern zu können, ist es vorteilhaft, sie auf flache Rollwägelchen zu stellen, die sich auf Schienen in den Apparat schieben und nach der Füllung der Fässer wieder herausziehen lassen.

Der beschriebene Apparat, der sich allerdings nur für kristallinische Farben eignet, leistet, sachgemäße Behandlung vorausgesetzt, Vorzügliches und wäre selbst bei geringerer Leistung zum Sichten des Schweinfurtergrüns schon deshalb zu empfehlen, weil sich damit vollständig staubfrei arbeiten läßt. Der Antrieb kann, wenn eine andere Kraftquelle nicht zur Verfügung stehen sollte, auch mit der Hand erfolgen, in welchem Falle die Antriebscheibe D mit einer Kurbel und einem passenden Schwungrade zu versehen ist.

Arsenikkrankheit.

Arsen ist das stärkste Mineralgift, welches wir kennen. Es wirkt nicht nur auf den tierischen, sondern auch auf den pflanzlichen Organismus ein. Als Gift wirken nicht nur der weiße Arsenik (arsenige Säure), sondern auch die übrigen Verbindungen des Arsens, und zwar um so heftiger, in je leichter löslicher Form sie zur Wirkung kommen. Es ist nicht nötig, daß das Arsen durch innere Einverleibung in den menschlichen Körper gelangt, auch durch Einatmen von arsenhaltigen Gasen und Dämpfen oder Staub, durch dauernde Berührung mit der äußeren Haut, Verunreinigung von offenen Wunden usw. tritt die Vergiftung ein, die eine akute, sogar plötzlich tödlich wirkende oder eine chronische, sich langsam entwickelnde sein kann.

Die Wirkung äußert sich bei akuten Fällen sofort auf Magen und Darm, die entzündet und zerstört werden, während der Puls wallt und frequent wird. Dazu treten starke Schmerzen, Krämpfe, Zittern, Muskelschwäche, Ohnmachten auf. Das Arsen gelangt schnell ins Blut, und kann nach dem Tode, selbst in jahrelang beerdigt gewesenen Leichen, die, durch dieses Gift mumifiziert, auffallend lange gut erhalten bleiben, mit Sicherheit nachgewiesen werden.

Als Berufskrankheit kommt die chronische Arsenvergiftung in Betracht für die Personen, welche mit Arsenverbindungen dauernd beschäftigt sind, also Arbeiter in Fabriken, die derartige Produkte herstellen, und Bergwerksarbeiter (Hüttenrauch, Gewinnung des Silbers aus Bleierzen). Magenschmerzen, Neigung zum Erbrechen

und starker Durst sind die ersten Anzeichen, denen im späteren Stadium Magen- und Darmentzündung, Gelbsucht, Durchfälle und dann wieder Stuhlzwang, Husten, Speichelfluß sich anschließen. Die Haare und Nägel fallen aus, die Haut bedeckt sich mit Ausschlag und Geschwüren, der Körper magert ab und trocknet scheinbar allmählich ein, Schlaflosigkeit, Ermattung und Lähmungen führen endlich zum Tode. Die Behandlung der chronischen Arsenvergiftung muß — nach Aufgabe der schädigenden Tätigkeit — in erster Linie Gewicht auf leichtverdauliche, kräftigende, schleimige, mehlige und fette, dabei konzentrierte Speisen legen; daneben sind Schwefelbäder zu gebrauchen. Bei akuter Vergiftung ist künstliches Erbrechen herbeizuführen und, nachdem der Magen so von gifthaltigem Inhalte befreit ist, das sogenannte Antidotum arsenici zu reichen, welches aus einer frisch bereiteten warmen Mischung von Eisenoxydhydrat und Magnesiumoxydhydrat besteht, und womit auch, wenn die Einwirkung des Giftes von außen erfolgt ist, die Haut eingerieben wird, bzw. Bäder verabreicht werden. Man wendet außerdem Purgiermittel an, bis das Eisenoxydhydrat im Stuhl wieder abgeht, und reicht zur Überwindung der Schwächezustände Wein, Kaffee, Tee usw. in reichlichen Mengen. — Die Gewerbegesetzgebung hat gegen die Gefahren der Tätigkeit mit arsenhaltigen Stoffen besondere Schutzmaßregeln nicht vorgesehen, es treten hier die §§ 120a, b, c, d, e der Gewerbeordnung in Kraft, deren Bestimmungen die in solchen Fabriken vorhandenen Einrichtungen und Arbeitsmethoden angepaßt sein müssen.

Der Vollständigkeit halber wollen wir hier noch die Herstellung einiger grünen Kupferfarben erwähnen, die, obgleich gegenwärtig nicht mehr in dem Maße wie früher erzeugt, doch noch hie und da im Handel angetroffen werden und darum eines gewissen Interesses nicht entbehren. Wir meinen das sogenannte Scheelesche Grün und das Elsnersgrün.

Unter der Bezeichnung Scheelesches Grün kommen zwei ganz verschiedene Produkte in den Handel. Das Verfahren zur Herstellung des eigentlichen Scheeleschen Grüns wurde von Carl Wilhelm Scheele, 1742—86, einem geborenen Deutschen, der als Chemiker in Schweden lebte, erfunden und dort zuerst fabrikmäßig ausgebeutet. Von Schweden aus fand das Produkt dann in Deutschland Eingang und wahrscheinlich auch baldige Nachahmung, ohne daß aber seine richtige Herstellung, die, den damaligen Gepflogenheiten entsprechend, streng geheim gehalten wurde, allem Anscheine nach vollständig gelingen wollte. Dadurch mag es gekommen sein, daß schließlich in Deutschland ein ganz anderes Produkt unter dem Namen Scheelesches Grün auf den Markt kam.

Das echte Scheelesche Grün ist fast die einzige grüne Kupferfarbe, welche sich in reinem Zustande in sehr verschiedenen Farben-

abstufungen, vom hellsten bis zum dunkelsten Grün, fabrikmäßig herstellen läßt. Die maßgebende Rolle spielt hierbei der Gehalt an arseniger Säure, und zwar fallen die verschiedenen Sorten um so heller bzw. um so gelber aus, je mehr die Arsenikmenge in der Verbindung vorherrscht. Die Herstellungsweise dieses Grüns weicht von den Methoden, welche wir bis jetzt zur Fabrikation der Kupfer-Arsengrüne kennen gelernt haben, insofern ab, als dabei an Stelle des die Färbung aufhellenden Kalkes Ätzkali- oder Ätznatronlauge tritt, welche rein im Handel zu haben sind oder in den Farbenfabriken selbst durch Umsetzung von Ätzkalk mit Pottasche (Kaliumcarbonat) bzw. Soda in der Siedehitze nach folgender Gleichung gewonnen werden können:

$Ca(OH)_2$	$+$ Na_2CO_3	$=$ $2\,NaOH$	$+$ $CaCO_3$
Ätzkalk (gelöschter Kalk)	Soda	Natronlauge	Calcium-carbonat

Man erhält also neben den flüssigen Laugen noch eine entsprechende Menge unlöslichen kohlensauren Kalkes, der in Form eines weißen Niederschlages zu Boden geht und damit die Möglichkeit bietet, die Laugen leicht von jenem zu trennen. Man bringt eine bestimmte Menge des frisch abgelöschten Kalkbreies in einen eisernen Kessel, verdünnt mit Wasser und fügt die vorher berechnete, in wenig heißem Wasser gelöste Sodamenge unter Umrühren hinzu, worauf man zum Sieden erhitzt und die Flüssigkeit so lange auf dieser Temperatur erhält, bis die Umsetzung eine vollständige ist, oder doch wenigstens nur ein sehr geringer Teil unzersetzter Soda im Überschusse ist. Die Anwendung einer geringeren Menge Soda, als zur Umsetzung der betreffenden Kalkmenge nötig ist, vermeide man, da ein Kalküberschuß, der auf diese Weise entstehen würde, die Färbung des mit der gewonnenen Lauge darzustellenden Grüns aufhellen könnte, was bei einem Soda- oder Pottascheüberschuß nicht zu befürchten ist. Nach vollendeter Reaktion läßt man absetzen, zieht die überstehende klare Lauge mittels Heber in ein besonderes (eisernes) Gefäß ab und wäscht den im Kessel verbleibenden Rückstand zweimal mit warmem Wasser aus. Die beiden geklärten Waschwasser vereinigt man mit der zuerst abgezogenen Lauge, die dann nach gründlichem Durchrühren, behufs Erzielung einer gleichartigen Konzentration, zum Gebrauche fertig ist. Der im Kessel verbleibende Rückstand von kohlensaurem Kalk ist in den meisten Fällen wertlos.

Zur Darstellung des Scheeleschen Grüns benötigt man einen Bottich, wie er in Fig. 1 abgebildet ist, und der etwa 2500—3000 Liter faßt. Diesen füllt man etwa bis zur Hälfte mit kaltem Wasser und gießt hierzu eine heiße Auflösung von 75 kg Kupfervitriol in ca. 500 Liter Wasser. Anderseits werden in einem kupfernen Kessel, je nach der gwünschten Färbung, 5—15 kg Arsenik in 17 kg kalzi-

nierter Soda über direktem Feuer in der ungefähr 5fachen Menge Wasser gelöst und klären gelassen. Die so erhaltene alkalische Arsenikflüssigkeit wird unter Umrühren mit der Kupfervitriollösung im Arbeitsbottich vereinigt und das Gemisch so lange mit der erkalteten Kali- bzw. Natronlauge versetzt, bis im Filtrate des entstehenden grünen Niederschlages ein Kupfergehalt nicht mehr nachgewiesen werden kann. Man rührt noch einige Zeit und läßt die gebildete Farbe absetzen. Diese muß dann einigemal mit kaltem Wasser gewaschen werden, ehe man zum Filtrieren und Pressen schreitet. Das Trocknen der abgepreßten und in längliche Stücke geschnittenen Farbe geschieht wie bei den übrigen Kupfer-Arsengrünen, doch soll das Scheelesche Grün, nach dem Austrocknen längere Zeit einer Temperatur von 60—70° C. ausgesetzt, bedeutend an Tiefe gewinnen.

Das echte Scheelesche Grün ist von muscheligem Bruche und besitzt auf der Bruchfläche einen um so größeren Glanz, je dunkler seine Färbung ist. Da diese Eigenschaft den Maßstab für die Wertschätzung des Grüns bildet, sein Glanz aber durch weiße Zusätze, wie Schwerspat, Gips usw. beeinträchtigt würde, so gelangt das Scheelesche Grün fast ausschließlich in vollkommen reinem Zustande in den Handel. Ein geringer Zusatz von zinksaurem Kali erhöht den Glanz.

Das in Deutschland unter dem gleichen Namen bekannte Produkt wird durch Fällung einer verdünnten Kupfervitriollösung mittels alkalischer Arsenikflüssigkeit erhalten. Die Darstellung geschieht in einem ähnlich großen Bottich, wie beim echten Scheeleschen Grün angegeben ist. Man verwendet auf 100 kg eisenfreies Kupfersulfat 90 kg kalzinierte Pottasche oder Soda, welche man mit 15—30 kg Arsenik zusammen löst. Auch diese Farbe muß einigemal gewässert werden, um ein gutes Produkt zu erhalten.

Das Scheelesche Grün deckt ziemlich stark, es kann als Wasser- und als Ölfarbe, auch als Kalkanstrich verwendet werden, wird seiner Giftigkeit wegen aber selten gebraucht.

Das sogenannte Elsnersgrün findet noch manchmal in der Ölmalerei Anwendung. Dem Charakter nach ist diese Farbe eigentlich mehr zu den Farblacken zu rechnen, und nur sein überwiegender Gehalt an Kupferoxydhydrat veranlaßt uns, es gleich hier bei den grünen Kupferfarben aufzuführen. Elsners Grün besteht aus einem Gemische von Bremerblau und einem Gelbholz-Zinnlacke und kann sowohl direkt gefällt, als auch durch einfaches Mischen der vorgenannten fertigen Produkte erhalten werden.

Im ersteren Falle versetzt man eine Kupfervitriollösung mit einer beliebigen Menge eines wässerigen Gelbholzauszuges, fügt 10—12% Zinnsalz, in Wasser gelöst, hinzu und fällt mit Natron- oder Kalilauge bis zur völligen Erschöpfung der Kupferflüssigkeit. Nachdem sich der Niederschlag abgesetzt hat, entfernt man die überstehende wasserhelle Flüssigkeit und bläut den breiartigen Rück-

stand nochmals durch Versetzen mit Ätzlauge nach. Dann wird rasch einigemal mit kaltem Wasser ausgewaschen. Die filtrierte und gepreßte Farbe ist bei niedriger Temperatur (30° C.) zu trocknen. Je mehr Gelbholz man verwendet, um so grünlicher erscheint natürlich die Farbe.

Nach der anderen Darstellungsweise mischt man frisch bereitetes und gut ausgewaschenes Bremerblau mit einem flüssigen Gelbholzlack (s. d.) in beliebigen Verhältnissen, filtriert, preßt und trocknet bei gelinder Temperatur.

Wenn Elsnersgrün zuweilen als „giftfrei" in den Handel gebracht wird, so ist das natürlich unzutreffend, da die Abwesenheit des Arsens noch nicht die Giftfreiheit bedingt, denn die Kupfersalze sind an sich schon giftig.

Als grüne Kupferfarben seien der Vollständigkeit wegen — praktische Bedeutung kommt ihnen nicht zu — noch die folgenden Sorten erwähnt:

Casselmannsgrün ist eine Verbindung von Kupfersulfat mit Kupferoxydhydrat und von recht lebhafter Färbung.

Kuhlmannsgrün ist basisches Kupferchlorid und im Effekt dem Schweinfurtergrün sehr nahekommend. Es ist haltbarer und billiger als dieses und hat die Eigenschaft, seine reingrüne Farbe bei künstlicher Beleuchtung zu bewahren.

Als Borkupfergrün ist das borsaure Kupfer bekannt, welches die stärkste Glühtemperatur verträgt und deshalb als keramische Farbe verwendet wird. Durch die verschiedene Glühtemperatur kann die Farbe in ihrem Ton verändert werden. Ebenso verträgt

Kupfersilikat, durch Fällen einer Kupferlösung mit Wasserglas erhalten, starke Glühtemperaturen. Diese Verbindung soll den alten Ägyptern schon bekannt gewesen sein und führt daher auch den Namen Ägyptischgrün.

Gentelesgrün ist zinnsaures Kupferoxyd.

Man erkennt Kupferfarben daran, daß sie sich in Salpetersäure und Schwefelsäure mit blauer, in Salzsäure mit grüner Farbe lösen; auf Zusatz von Ammoniak werden die Lösungen lasurblau. Beim Erhitzen schwärzen Kupferfarben sich; die arsenhaltigen Grünsorten entwickeln beim Erhitzen mit Soda Kakodylgeruch.

b) Grüne Chromoxydfarben.

Chromoxyd, Cr_2O_3. Wenn wir die hervorragendsten Eigenschaften des Chromoxydes, nämlich seine vollkommene Unveränderlichkeit im Lichte und seine Unempfindlichkeit gegen chemische und thermische Einflüsse aller Art in Betracht ziehen, so ließe sich behaupten, daß diese Verbindung eine der idealsten Farben vorstellt, welche wir uns im technischen Sinne wünschen können. Leider kann sie jedoch den übrigen Ansprüchen, welche die Technik an eine voll-

kommene Körperfarbe stellt, nur bis zu einem geringen Grade genügen, denn obgleich das Chromoxyd als ein Produkt von hinreichend lebhaftem Aussehen dargestellt werden kann, so bildet es nach der zum Anstrich geeigneten Vermahlung doch nur ein graugrünes Pulver von sehr geringer Farb- und Deckkraft. Da jedoch das Chromoxyd beim Aufstrich in Öl wieder an Lebhaftigkeit sehr gewinnt, so ließe sich am Ende doch noch mit seiner Verwendbarkeit als Anstrichfarbe für bestimmte Zwecke rechnen, wenn nicht der ungemein hohe Preis der Rohstoffe seine Herstellung für weitere Gebiete der Technik vollständig ausschlösse. Man kennt allerdings eine sehr große Anzahl auch weniger kostspieliger Herstellungsweisen, aber nach keiner kann ein Produkt von allgemeiner Brauchbarkeit für die Technik erhalten werden, und so beschränkt sich die Anwendung des Chromoxyds auf bestimmte Zwecke der graphischen Technik (Banknoten, Wertpapiere usw.) und auf die Kunst- und Porzellanmalerei, wo sein hoher Preis nicht weiter von Bedeutung ist.

Anders verhält es sich mit den Chromoxydhydraten, deren wichtigster Vertreter, das Guignetsgrün, nicht nur die vortrefflichen Eigenschaften des Chromoxydes neben bei weitem lebhafterem Aussehen in sich vereinigt, sondern auch nach einem Verfahren erzeugt werden kann, das eine Verwendung dieses Produktes auch dem Preise nach noch als Anstrichfarbe zuläßt. Um jedoch aus den hervorragenden Eigenschaften des Chromoxydhydratgrüns für den gewöhnlichen Anstrich Nutzen zu ziehen, muß es mit anderen gut deckenden Farbkörpern in geeigneten Verhältnissen gemischt und damit zugleich seine Färbung, die nach der Herstellungsweise nur in einem einzigen Tone erhalten werden kann, abgestuft werden. Hierzu haben sich am besten die verschiedenen Arten von Chromatgelben, unter diesen wieder besonders das Zinkgelb bewährt. Durch Vermischen der Chromoxydhydrate mit dieser Farbe werden jedoch neue Farben, die sogenannten Permanent- oder Viktoriagrüne, erhalten, die natürlich schon nicht mehr die vortrefflichen Eigenschaften des reinen Guignetsgrün besitzen können, sondern die Empfindlichkeit des Zinkgelbes in gewissem Grade teilen.

Die Lichtechtheit bleibt, infolge der absoluten Lichtbeständigkeit des Zinkgelbes, allerdings bestehen, auch die Widerstandsfähigkeit gegen die ätzenden Eigenschaften des Kalkes, mit der beim gewöhnlichen Anstrich zu rechnen ist, verringert sich nur unbedeutend. Anders verhält es sich mit der Säurebeständigkeit der gemischten Chromoxydgrüne. Zinkgelb, das schon etwas in Wasser löslich ist, zeigt gegen verdünnte Säuren keine Widerstandsfähigkeit, dasselbe gilt bekanntlich auch von den Bleichromaten, die in Salzsäure vollkommen löslich sind, von Schwefelsäure und Salpetersäure aber in mißfarbige Verbindungen übergeführt werden. Anstriche mit den gemischten Chromoxydgrünfarben sind also überall da unzweckmäßig, wo sie den Einflüssen von Säuren, selbst in

Form schwach säurehaltiger Dämpfe, ausgesetzt sind. Der Umstand, daß diese Anstriche mit Öl und selbst mit Kopallacküberzug stattfinden, ändert wenig an der Tatsache, da diese beiden Bindemittel bekanntlich selbst den Einflüssen von Säuren bald erliegen.

Infolge seiner Darstellungsweise bei schwacher Rotglut — zwischen 500 und 700° — läßt sich reines Chromoxydgrün in einem gleich feuerbeständigen Bindemittel auch für Anstriche, welche eine hohe Temperatur auszuhalten haben, verwenden, jedoch dürfen diese nicht über 800° liegen, weil dann das Chromoxydhydrat eine schmutzigbraune Färbung annimmt. Dieses Verhalten gegenüber hohen Temperaturen ändert sich bei den Permanentgrünen aber schon ganz bedeutend, denn hier genügt bei hellen Sorten bereits eine Temperatur von nicht ganz 200° C., bei dunklen, je nachdem das Chromoxyd in diesen vorherrschend ist, bis zu ca. 400° C., um die Lebhaftigkeit der Anstriche zu zerstören. Man kann daher Eisenteile, welche eine Temperatur bis zu 200° C. auszuhalten haben, ruhig mit einem Anstriche von Permanentgrün versehen, und tatsächlich macht man von diesem Umstande beim Streichen von Lokomotiven, Lokomobilen usw. Gebrauch. —

Als Ausgangsmaterial zur Herstellung des Chromoxydes (Cr_2O_3) sowohl, als auch des Guignetsgrüns, Chromoxydtetrahydrat, $Cr_2O(OH)_4$ dient vorzugsweise das doppeltchromsaure Kalium (Kaliumbichromat, $K_2Cr_2O_7$) oder auch in neuerer Zeit das entsprechende Natriumsalz. Es sollen in folgendem einige Verfahren, nach welchem Chromoxyd in größeren Mengen fabrikmäßig noch vorteilhaft gewonnen werden kann, wenn auch nur in gedrängter Form, vorgeführt werden, um das Wissenswerteste über diesen immerhin interessanten Farbstoff zu sagen und damit zugleich ein leichteres Verständnis für die Fabrikation und Eigenschaften der weitaus wichtigeren Chromoxydhydrate anzubahnen.

Nach Wöhler erhält man Chromoxyd durch Glühen einer Mischung von gelbem (neutralem) Kaliumchromat (K_2CrO_4) und Salmiak (Chlorammonium, NH_4Cl). Beim Auslaugen der Schmelze mit Wasser geht das entstandene Chlorkalium in Lösung, während das Chromoxyd als dunkelgrasgrün gefärbte Masse zurückbleibt. Dieses Verfahren ist für eine Reihe technischer Methoden zur Gewinnung des Chromoxydes typisch geworden, nur daß man an Stelle des neutralen Kaliumchromates das leichter erhältliche doppeltchromsaure Kalium verwendet.

Am schönsten erhält man das Chromoxyd durch Glühen von chromsaurem Quecksilberoxydul oder Ammoniumbichromat. Im ersteren Falle wird das Quecksilberoxydulchromat durch den Einfluß der hohen Temperatur glatt in Chromoxyd, Sauerstoff und metallisches Quecksilber (das überdestilliert) zerlegt, während das Ammoniumbichromat durch die Hitze in Chromoxyd einerseits und Wasser und Stickstoff anderseits zerfällt:

$$(NH_4)_2Cr_2O_7 = Cr_2O_3 + 4\,H_2O + 2\,N$$
Ammoniumbichromat Chromoxyd Wasser Stickstoff.

Leider sind diese beiden Methoden zu kostspielig, um in der Technik verwendet werden zu können, so daß sie nur theoretisch von Interesse sind. In der Praxis arbeitet man daher vorteilhafter nach ähnlichen Methoden, wie sie von Wöhler durch Schmelzen von Kaliumchromat mit Chlorammonium angegeben wurden. Als Ausgangsmaterial dient jedoch hierbei, wie schon bemerkt, fast ausschließlich das Kalium- oder Natriumbichromat, während das Chlorammonium durch billigere Stoffe, wie Kohle, Schwefel, Gips usw., ersetzt wird. Die bei Anwendung der einzelnen Reduktionsmittel stattfindenden chemischen Umsetzungen lassen sich durch die folgenden Gleichungen ausdrücken:

1. Bei der Reduktion mit Schwefel:

$$K_2Cr_2O_7 + S = Cr_2O_3 + K_2SO_4$$
Kaliumbichromat Schwefel Chromoxyd Kaliumsulfat.

2. Bei der Reduktion mit Kohle:

$$K_2Cr_2O_7 + 2\,C$$
Kaliumbichromat Kohlenstoff

$$= Cr_2O_3 + K_2CO_3 + CO$$
Chromoxyd Kaliumcarbonat Kohlenoxyd.

3. Bei der Reduktion mit Chlorammonium:

$$K_2Cr_2O_7 + 2\,NH_4Cl$$
Kaliumbichromat Chlorammonium

$$= Cr_2O_3 + 2\,KCl + 4\,H_2O + 2\,N$$
Chromoxyd Chlorkalium Wasser Stickstoff

4. Bei der Umsetzung mit Gips ($CaSO_4$):

$$K_2Cr_2O_7 + CaSO_4$$
Kaliumbichromat Gips

$$= Cr_2O_3 + K_2SO_4 + CaO + 3\,O$$
Chromoxyd Kaliumsulfat Calciumoxyd Sauerstoff.

Wie aus den drei ersten Gleichungen ersichtlich, bildet sich neben dem Chromoxyd stets das dem angewendeten Reduktionsmittel entsprechende lösliche Kaliumsalz, das durch Auslaugen der erhaltenen Schmelze mit Wasser mehr oder weniger leicht entfernt werden kann. In Gleichung 4 entsteht neben Kaliumsulfat auch noch Calciumoxyd (gebrannter Kalk), weshalb hier das Auslaugen der Schmelze nicht mit Wasser, sondern mit verdünnter Salzsäure vorgenommen werden muß, um eine Neubildung von Gips, der dem Chromoxyd beigemischt bliebe, zu verhindern.

Technisch können die angeführten Reduktionsprozesse sowohl in großen bedeckten hessischen Tiegeln, die man in einem passenden Ofen der starken Rotglut aussetzt, als auch in geschlossenen Reduktionsretorten (Fig. 63a u. 63b) durchgeführt werden, wobei für einen

entsprechenden Abzug der entsprechenden flüchtigen Stoffe, Sauerstoff, Kohlenoxyd usw., zu sorgen ist.

Wie bei allen Produkten, welche auf dem Wege des Glühens gewonnen werden, ist es auch hier erste Bedingung, daß die Rohstoffe in möglichst fein verteilter Form zur Anwendung gelangen. Das Vermischen der abgewogenen Rohmaterialien geschieht am zweckmäßigsten auf einem Kollergange. Danach kann man die Mischung, falls man mit größeren Mengen arbeitet, nochmals durch einen Mahlgang oder eine Schlagmühle laufen lassen, jedoch soll man hierbei, besonders wenn man die Reduktion mit Schwefel vornimmt, eine Erhitzung (Warmlaufen) des Gemisches nach Möglichkeit vermeiden. Folgende Mischverhältnisse geben besonders gute Erzeugnisse.

1.	2 Teile	Kaliumbichromat	und	1 Teil	Schwefel (Stangenschwefel),
2.	5 „	„	„	1 „	Schwefelblumen,
3.	4 „	„	„	1 „	„
4.	3 „	„	„	1 „	Kohle (weiche Holzkohle)[1],
5.	3 „	„	„	1 „	Salmiak,
6.	1 Teil	„	„	3 Teile	gebrannter Gips,
7.	240 Teile	„	„	32 „	Kohle, 10 Teile Salpeter, 5 Teile Schwefel und 5 Teile Salmiak[2].

Während die Mischungen 1—6, wie schon gesagt, am zweckmäßigsten in geschlossenen Retorten einer starken Rotglut ausgesetzt werden, schichtet man die Mischung 7, nachdem sie recht innig vermengt wurde, auf der Sohle eines Flammofens in konischen Haufen auf, zündet diese an und glüht nach vollständigem Abbrennen den erhaltenen Rückstand nochmals bei gelinder Rotglut aus. Hier, wie auch in den übrigen Fällen, bildet die Schmelze nach dem Glühen der Mischungen eine schwammartige, blasige, harte Masse, die auf Kollergängen, Schrauben- oder Schlagmühlen erst zerkleinert werden muß, bevor man zum Auslaugen übergehen kann. Diese letztere Verrichtung geschieht in Bottichen, indem der grobkörnig pulverisierte Glührückstand mit Wasser unter Einleiten von Dampf so lange gekocht wird, bis die löslichen Salze vollkommen ausgezogen sind, was unter Umständen geraume Zeit in Anspruch nehmen kann. Man läßt den nicht in Lösung gegangenen Rückstand alsdann absitzen, entfernt die überstehende, meist wertlose Flüssigkeit durch Dekantieren und bringt den Rückstand zum Abtropfen auf wie in Fig. 52 abgebildete oder ähnlich eingerichtete Filterkästen. Hier kann man nötigenfalls noch einige Auswaschungen mit heißem

[1] Statt der Kohle von weichem Holze lassen sich auch Kartoffelstärke oder mit Salzsäure ausgezogene Papiermasse von gemahlenem Holze (Cellulose) und andere beim Glühen reinen Kohlenstoff liefernde Materialien benützen.

[2] Nach Ludwig.

Wasser vornehmen. Die Schmelze aus Mischung 6, die neben Kaliumsulfat noch Calciumoxyd enthält, wird mit stark verdünnter Salzsäure heiß ausgelaugt und der Rückstand (unter Einleiten von Dampf) einmal ausgewaschen.

Das auf diese Weise gewaschene Chromoxyd wird dann nach entsprechendem Abpressen scharf getrocknet und nochmals bei gelinder Rotglut eine Zeitlang geglüht.

Stets ist darauf zu achten, daß die angewendete Mischung möglichst wenig Eisen enthalte, denn dieses macht die ohnehin meistens sehr unscheinbare Färbung des Chromoxydes durch die Bildung von Eisenoxyd oder schwarzem Schwefeleisen noch trüber. Vorhandene Eisenverbindungen lassen sich am leichtesten durch Digestion der ausgelaugten Schmelze mit verdünnter Salzsäure entfernen. Bestehen sie, infolge des Schwefelgehaltes der Mischungen, aus Schwefeleisen, so tritt natürlich bei der Behandlung mit Salzsäure eine geringere oder stärkere Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas ein. Die Lösung des Eisenoxydes in verdünnter Salzsäure geht gewöhnlich, selbst bei anhaltendem Kochen, äußerst langsam vor sich.

Nach beendigter Digestion hat ein sorgfältiges Auswaschen der in Lösung gegangenen Eisensalze stattzufinden.

In der Fachliteratur trifft man auch häufig Vorschriften für die Gewinnung von Chromoxyd auf nassem Wege. Derartige Vorschriften finden in der Technik wohl kaum mit Erfolg Anwendung, da das so gewonnene Chromoxyd (ausschließlich des durch Fällung einer Chromalaunlösung mit Soda und Glühen des entstehenden Chromoxydhydrats erhaltenen) nicht annähernd so schön an Feuer und Tiefe ist, wie das auf trockenem Wege erzeugte.

Casthelaz und Leune (Dinglers Journal CXC, S. 429) wollen Chromoxyd in schönerer und reinerer Farbe als Guignetsgrün (?) dadurch erhalten, daß sie es aus Chromlösungen sehr langsam mittels unlöslicher oder wenig löslicher Hydrate, wasserhaltiger kohlensaurer Metalloxyde, Schwefelmetalle und anderer Verbindungen von schwachen Säuren fällen. Das Verfahren soll sehr gleichartige Erzeugnisse ergeben. Zu demselben Ziele soll man gelangen, wenn man in schwach angesäuerte Chromlösungen Metalle taucht, welche Neigung haben, sich mit der Säure des Chromsalzes zu verbinden, wie Eisen oder Zink. Man verwandelt, nach Angabe der Erfinder, die Lösung irgendeines Chromsalzes (Chromchlorid, Chromsulfat, Chromalaun usw.) durch Kochen oder auf eine andere Art in die graue Modifikation (wenn diese nicht schon gegeben ist) und setzt zu der auf 8—10° abgekühlten Lösung allmählich gelatinöses Tonerdehydrat (oder Zinkhydrat, Zinkcarbonat, frisch bereitetes Schwefelzink, metallisches Eisen oder Zink usw.) hinzu, worauf die Bildung des Chromoxydes, besonders bei unter Umständen bis zum Sieden gesteigerter Temperatur, rasch und sicher erfolgen soll. Dieses wäre dann nur auszuwaschen, um es in einem allen Anforderungen der Technik

genügenden Zustande zu erhalten. Wendet man bei dem Verfahren als Fällungsmittel Körper an, welche mit der Säure des Chromsalzes unlösliche Verbindungen eingehen, so kann die Farbe des Chromoxydes natürlich durch diese entsprechend beeinträchtigt werden.

Das Chromoxyd ist ein dunkel-grasgrün gefärbtes Pulver, das im Wasser und fast allen Säuren vollkommen unlöslich ist. Es ist unschmelzbar und erteilt Glasflüssen eine schön grüne Farbe, auf welche Eigenschaften sich seine Verwendbarkeit in der Ton- und Glasindustrie, sowie vorzugsweise auch in der Porzellanmalerei gründet. Als Farbe wird es ferner in der Kunstmalerei, den graphischen Gewerben und allenfalls noch zu feuerfesten Anstrichen verwendet. Einen geringeren Absatz findet es auch in der Siegellackfabrikation, wo es zur Herstellung grüner Siegellacke dient. Chromoxyd wird neben dem im folgenden Abschnitte beschriebenen Chromoxydhydrat auch noch in größeren Mengen in der Kattundruckerei verwendet.

Guignetsgrün.

(Smaragdgrün, Mittlersgrün, Vert de Guignet, Pannetiersgrün.)

Von den Chromoxydhydraten ist das Tetrahydrat, dem die chemische Formel $Cr_2O(OH)_4$ zukommt, dasjenige, welches infolge seiner vorzüglichen Eigenschaften als Farbstoff die wichtigste Rolle spielt. Seine fabrikmäßige Herstellung mittels Kaliumbichromat und kristallisierter Borsäure wurde, obgleich in anderer Weise schon länger bekannt, zuerst von Guignet veröffentlicht, nach dem es auch seine allgemeinere Bezeichnung Guignetsgrün erhalten hat. Die Fabrikation ist noch heute dieselbe, wie sie von dem Erfinder angegeben wurde, und wenn irgendwelche Abänderungen in dem Verfahren zu verzeichnen sind, so beziehen sie sich nur auf die bessere Einrichtung der Schmelzöfen, in welchen der Glühprozeß stattfindet, und gipfeln dabei ausschließlich in dem naheliegenden Bestreben, die während des Bildungsvorganges des Chromoxydtetrahydrates bei der herrschenden hohen Temperatur zum Teil vor sich gehende „Sublimation“[1] der Borsäure durch geeignete Bauart der Öfen derartig zu leiten, daß eine wenigstens teilweise Rückgewinnung dieses teuren Produktes ermöglicht wird. Da in den ursprünglich verwendeten Flammöfen der genannte Anteil der Borsäure verloren ging, so fanden allmählich die Muffel- oder Retortenöfen, bei welchen sich ein geeignetes Röhrensystem zur Kondensation der flüchtigen Borsäure ohne besondere Schwierigkeit anbringen ließ, allgemeine Aufnahme.

Der Entstehungsvorgang des Chromoxydtetrahydrates durch Kalzination eines Gemisches von Kaliumbichromat und Borsäure

[1] Wir werden im folgenden diesen in der Technik gebräuchlichen Ausdruck beibehalten, obgleich er eigentlich hier zu beanstanden wäre, denn in Wirklichkeit sublimiert die kristallisierte Borsäure nicht, sondern verdampft in ihren wässerigen Lösungen mit dem Wasserdampfe in nicht unerheblichen Mengen.

bei dunkler Rotglut ist theoretisch so zu erklären, daß beim Zusammenschmelzen unter Abgabe von Sauerstoff und Wasser zuerst Chromoxydborat neben borsaurem Kalium entsteht, welches letztere durch Auslaugen der Schmelze mit Wasser in Lösung geht. Das borsaure Chromoxyd zerfällt bei dieser Behandlung mit Wasser in Chromoxydtetrahydrat und Borsäure. Folgende Gleichungen veranschaulichen diese Vorgänge:

1. Glühprozeß:

	$K_2Cr_2O_7$	+	$16\ B(OH)_3$	
	Kaliumbichromat		Borsäure	
$Cr_2(B_4O_7)_3$	$K_2B_4O_7$	+	$24\ H_2O$ +	$3\ O$
Chromoxydborat	bors. Kalium		Wasser	Sauerstoff

2. Zersetzung mit Wasser:

$Cr_2(B_4O_7)_3$	+ $20\ H_2O$ =	$Cr_2O(OH)_4$	+ $12B(OH)_3$
Chromoxydborat	Wasser	Chromoxydtetrahydrat	Borsäure

Obgleich, nach vorstehender Formel, zur Umsetzung eines Moleküls Kaliumbichromat 16 Mol. Borsäure ausreichen müßten, werden in der Praxis zur Erzielung günstiger Resultate doch weit größere Mengen aufgewendet.

Dieser Überschuß an Borsäure spielt bei dem Bildungsvorgange des Chromoxydborates eine eigentümliche Rolle, denn obgleich er anscheinend überhaupt nicht in Reaktion tritt, sondern eben nur den Anteil der Borsäure ausmacht, welcher bei der Kalzination übersublimiert, so gelingt ohne ihn die Herstellung schöner Guignetsgrüne doch nicht. Diese auffallende Tatsache findet darin ihre Erklärung, daß die überschüssige Borsäure bei dem Glühprozesse eine mehr mechanische Rolle übernimmt, insofern, als sie diesen einleitet und regelt, denn erfahrungsgemäß tritt eine größere Empfindlichkeit der Schmelze gegen die herrschende hohe Temperatur dann ein, wenn die Sublimation der freien Borsäure beendet ist, welcher Zustand meistens mit der günstigsten Beendigung des Glühverlaufes überhaupt zusammenfällt. In allen Fällen, wo nach der Verflüchtigung der freien Borsäure das Glühen der Masse fortgesetzt wird, scheint die Temperatur in den Retorten unverhältnismäßig rasch zu steigen und sich damit die Gefahr der so gefürchteten Bildung sogenannter „Rostflecke" — bräunliche bis schwärzliche Stellen in der sonst prachtvoll smaragdgrün gefärbten Schmelze — bedeutend zu erhöhen. Diese Erscheinung tritt leicht auch dann ein, wenn man, wozu sich besonders Anfänger gern verleiten lassen, aus Sparsamkeitsrücksichten den Borsäureüberschuß verringert oder ganz umgeht, und es kann im letzteren Falle sogar vorkommen, daß man nach der sonst mit größter Aufmerksamkeit durchgeführten Glühbehandlung statt des erwarteten prächtig gefärbten Produktes nur eine bräunliche Masse erhält, die außerdem auch noch quantitativ weit unter der normalen Ausbeute bleibt. Aber selbst ein gelegentlich

einmal in dieser Art gewonnenes, gut aussehendes Produkt zeigt nach der Zersetzung mit Wasser — also bereits in Form des reinen Chromoxydtetrahydrates — anscheinend viel geringere Widerstandsfähigkeit gegen höhere Temperaturen insofern, als es oft schon bei Hitzegraden, die noch ziemlich weit unter dunkler Rotglut liegen, in eine braune Modifikation übergeht. Das vorschriftsmäßig mit einem Überschuß von Borsäure hergestellte Chromoxydtetrahydrat zeigt dieses Verhalten dagegen nicht, wenigstens nicht in dem Maße, wie vorher angegeben, denn gewöhnlich verliert dieses sein Hydratwasser erst bei etwa 500° C., dem ungefähren Hitzegrade anfangender Rotglut, geht dann in Chromoxyd, und gegen 700° C. in die braune Modifikation über.

Das borsaure Chromoxyd scheint in dieser Hinsicht allerdings widerstandsfähiger zu sein, da bei diesem das Auftreten der oben erwähnten Rostflecke, die doch wohl als die ersten Anzeichen des Übergangs der Schmelze zur braunen Modifikation anzusehen sind, erfahrungsgemäß erst über 800° C. zu beginnen pflegt. In dem Maße, wie dann die Temperatur weiter steigt, schmilzt das Glühprodukt an der Berührungsfläche auf dem Retortenboden, während die aufgeblähte Masse an seiner, der Wölbung der Retorte gegenüberliegenden Oberfläche eine braune Färbung annimmt, die sich bei anhaltend steigender Temperatur schließlich der ganzen Masse mitteilen kann. Das so erhaltene braungefärbte Produkt scheint jedoch mit dem obigen, bei Verminderung der Borsäure entstehenden, nicht identisch zu sein, denn im letzteren Falle läßt sich zuweilen nach dem Abschrecken mit Wasser in Lösung gegangenes Kaliumbichromat nachweisen, dessen Gegenwart nicht recht erklärlich wäre, weil einerseits die Zersetzung des Kaliumbichromates schon bei schwacher Rotglut vor sich geht, anderseits die unter normalen Verhältnissen erst bei weit höheren Temperaturen (über 800° C.) auftretende Bräunung des Glühproduktes hier schon erfolgte, als eine Zersetzung des Kaliumbichromates noch nicht eingetreten sein konnte.

Jedenfalls läßt das Vorhandensein des unzersetzten Kaliumbichromates in der bereits braun gewordenen Schmelze einen ziemlich sicheren Schluß auf die Rolle zu, welche der Borsäureüberschuß im Glühverlaufe spielt. Diese ließe sich an der Hand der chemischen Gleichung vielleicht wie folgt festlegen: Da nämlich einerseits die kristallisierte Borsäure schon bei 80° C. ein Molekül Hydratwasser und bei 160° C. ein weiteres verliert, anderseits aber durch die Entbindung von Kristallwasser aus dem Kaliumbichromat, sowie bei steigender Hitze durch die Bildung des Chromiborats (24 Mol. H_2O) eine hinreichende Menge Wasserdampf entsteht, welcher eine entsprechende Menge von Borsäure bei seinem Entweichen mit verflüchtigt, bevor die vollständige Bildung des Chromoxydborates beendigt sein kann, so ist es einleuchtend, daß die entführte Menge der Säure, falls man die nach der chemischen Gleichung zu bestimmende

genaue äquivalente Gewichtsmenge anwenden wollte, bei der Umsetzung ausfallen und diese deshalb unvollkommen sein muß, wenn dieser unvermeidliche Verlust an Borsäure nicht schon im voraus durch einen Überschuß gedeckt würde. Danach richtet sich dieser in erster Linie nach der Menge des beim Glühen entbundenen Wassers, die sich sehr genau berechnen läßt, und in zweiter nach dem rascheren oder langsameren Verlaufe des Glühens.

Aus diesem Verhalten geht aber auch hervor, daß es unrichtig ist, den Wassergehalt durch Befeuchten der Rohmaterialienmischung, wie es manche Vorschriften verlangen, noch zu vermehren, weil dies einen weiteren Verlust an Borsäure zur Folge haben muß.

Die Fabrikation des Guignetsgrüns zerfällt demnach in drei Verrichtungen, nämlich das Mischen der Rohmaterialien, das Glühen dieser Mischung und die Behandlung des Glühproduktes mit Wasser.

Das Mischen geschieht in der bekannten Weise durch Verarbeitung auf Kollergängen und nachheriger Vermahlung auf Mahlgängen. Man verwendet am vorteilhaftesten auf 1 Gewichtsteil Kaliumbichromat 3 Teile kristallisierte Borsäure, wobei natürlich die Arbeit des Mischens bedeutend erleichtert wird, wenn man ersteres als feines Pulver anwendet.

Das Glühen erfolgt, wie schon bemerkt, heute ausschließlich in Retorten aus Ton oder Gußeisen, von denen bis zu vier Stück in einem Ofen vereinigt werden können. Fig. 64a u. b stellen einen solchen Ofen in der Vorderansicht und im Längsschnitt dar. Natürlich lassen sich, der jeweiligen Ausdehnung des Betriebes entsprechend, auch Öfen einfacherer Bauart verwenden, besonders auch dann, wenn man auf den Verlust der sich mit dem Wasserdampf verflüchtigenden Borsäure keine Rücksicht zu nehmen braucht. In solchen Fällen erzielt man bei einiger Aufmerksamkeit in der Überwachung des Glühvorganges mit jedem Retortenofen, der mit einem genügenden Abzuge versehen ist, recht günstige Ergebnisse. Bedingung jedoch ist hier wie dort, daß der Ofen einzig und allein nur dem in Rede stehenden Zwecke dient.

Die Einrichtung des in Fig. 64a u. b abgebildeten Retortenofens ist aus der Zeichnung verständlich. Die Retorten, aus Schamotteplatten zusammengefügt oder aus muffelartig geformten, umfangreichen Röhrenansätzen von feuerfestem Ton, wie man sie z. B. bei Kanalisationszwecken, dort jedoch in kreisrunder oder ovaler Form verwendet, zusammengesetzt, werden in den Ofen so eingelassen, daß ihre Oberfläche nach allen Seiten hin von der Glut bestrichen werden kann. An der Vorderseite des Ofens, wo sich auch die Feuerungsstelle befindet, ragen die Retorten etwas über die Wandfläche des Ofens hervor und sind hier mit den starken, gußeisernen Verschlußtüren und den eisernen Ansätzen für die Röhrenleitung, die zur Kondensation der entweichenden Borsäure dient, versehen. Die

letztere Vorrichtung läßt eine gemeinsame Verbindung aller Retorten zu und mündet auf der Oberfläche des Ofens in ein einziges Rohr aus, das die gesammelte Kondensflüssigkeit in einen dort aufgestellten Behälter aus Holz oder Eisen führt. Die Verschlußtüren der Retorten sind mit talergroßen Schaulöchern ausgestattet.

Die Beschickung der Retorten geschieht, wenn sich diese bereits im Zustande dunkler Rotglut befinden, aus Gründen, die nach dem schon näher erklärten Verhalten der Borsäure einleuchten. Kurze

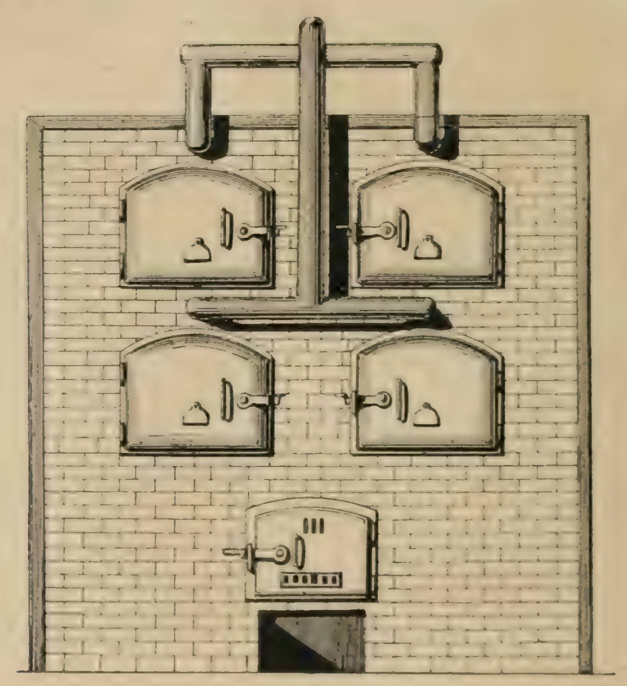


Fig. 64 a.

Zeit nach Einführung der Mischung und dem Verschlusse der Retorten beginnt die Reaktion. Die feingemahlene und in diesem Zustand ziemlich lockere Masse sinkt zuerst infolge der Zersetzung der Borsäure und des Entweichens des Kristallwassers etwas in sich zusammen, wird dann ziemlich weich und bläht sich schließlich unter Bildung von Blasen, die teilweise sofort wieder zerplatzen, zu einer schwammartigen Form auf. Dieser Zustand zeigt den Eintritt des Vorganges an, wie ihn die Gleichung auf Seite 495 veranschaulicht, nämlich die beginnende Bildung des Chromoxydborates, wobei die entweichenden Wasserdämpfe zusammen mit dem gleichzeitig ausgetriebenen Sauerstoff die Blasenbildung der weich gewordenen Masse verursachen. Dieser Vorgang schreitet in der gleichmäßig

auf dunkler Rotglut erhaltenen Retorte fort und ist als beendet anzusehen, wenn schließlich die ganze Masse rotglühend geworden ist. Ein längeres Verbleiben des Glühproduktes in der Retorte würde keinen weiteren Zweck mehr haben, weshalb man nunmehr die fast noch weiche Masse mit langen eisernen Krücken aus der Retorte

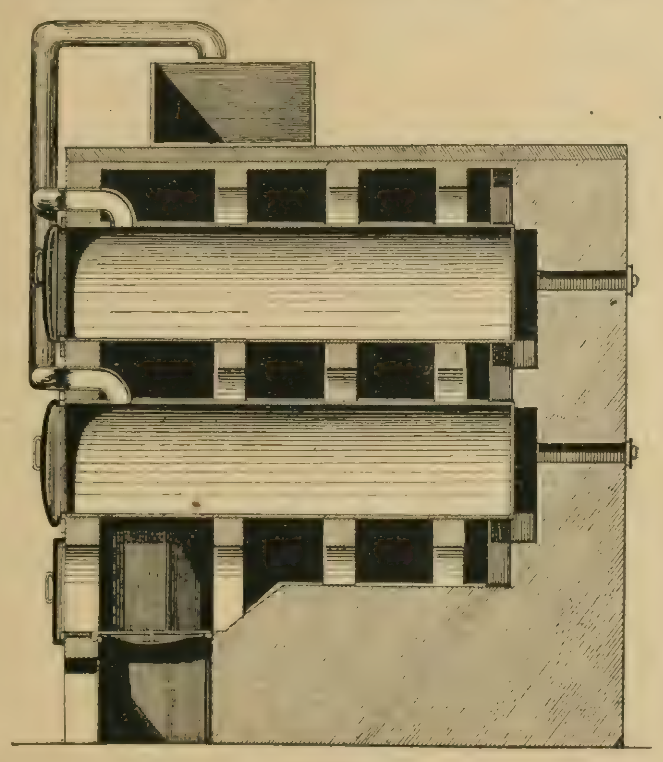


Fig. 64 b.

zieht und in untergestellte Kästen aus Eisenblech fallen läßt, wo sie nach einiger Zeit unter Annahme seiner schön dunkelsmaragdgrünen Färbung erstarrt. Das so gewonnene Chromoxydborat behält das schwammartige Aussehen auch im kalten Zustande bei, nimmt jedoch eine ungemein harte Beschaffenheit an. Es zeichnet sich durch auffallende Leichtigkeit aus, die um so größer ist, je günstiger der Umsetzungsprozeß verlief.

Unmittelbar nach der Entleerung einer Retorte macht man eine zweite Beschickung usf. Die geeignete Menge der einzelnen Beschickungen richtet sich natürlich nach den Abmessungen der Retorten und muß durch Versuche festgestellt werden. Hierbei ist hauptsächlich darauf Rücksicht zu nehmen, daß allzu umfangreiche

Beschickungen, deren Anwendung zur Ersparnis von Brennmaterial sehr nahe liegt, nicht nur den günstigen Verlauf des Glühvorganges sehr nachteilig beeinflussen können, sondern natürlich auch die Arbeit beim Beschicken und Entleeren der Retorten unnötigerweise erschweren. Man wird daher gut tun, die einzelnen Mengen der Beschickungen für eine Retorte eher etwas zu gering, als zu groß zu wählen, da infolge des hohen Preises der Rohmaterialien das Risiko, einen Ansatz zu verderben, die jedenfalls nur geringfügige Ersparnis an Heizmaterialien bei weitem überwiegt.

Bleibt das Chromoxydborat nach beendigter Bildung zu lange im Ofen, oder war während des Bildungsvorganges die Temperatur in den Retorten zu hoch gestiegen, so treten die Erscheinungen der schon erwähnten Rostflecke und vor allem auch das Schmelzen der Masse, besonders an der Berührungsfläche mit der Sohle der Retorte, auf, ein Umstand, der neben dem damit verbundenen Verluste an Material auch noch für die Retorten selbst nachteilig werden kann. Denn die Borsäure — durch die hohe Temperatur unter Abgabe ihres Hydratwassers schließlich in Borsäureanhydrid, B_2O_3, übergegangen — bildet in diesem Zustande, zusammen mit dem ebenfalls entstandenen Chromoxyd, ein ungemein hartes Glas, das, in flüssiger Form, die Retortensohle überzieht und sich nach dem Erkalten sehr schwer wieder entfernen läßt. Dadurch werden die Retorten bei Wiederholung solcher Fälle in kurzer Zeit entweder ganz unbrauchbar, oder erfordern doch zu ihrer Überführung in den rotglühenden Zustand einen größeren Aufwand an Heizmaterial, als ohne diese Erscheinung.

Die nächste Arbeit nach Beendigung des Glühens ist die Zerlegung des gewonnenen Chromoxydborates in Chromoxydtetrahydrat (das eigentliche Guignetsgrün) und Borsäure mittels Wassers. Diese Behandlung nimmt man vor, wenn sich größere Massen der Schmelze angesammelt haben, und zwar aus zweierlei Gründen: Einmal wird man durch die gleichzeitige Zerlegung größerer Massen natürlich an Arbeit, und da mit heißem Wasser oder Dampf gearbeitet werden muß, auch an Heizmaterial sparen, und zweitens, was von noch größerer Wichtigkeit ist, dabei konzentriertere Flüssigkeiten erhalten. Wie schon erwähnt, entstehen bei der Behandlung des Chromoxydborates mit heißem Wasser Lösungen, welche einerseits Kaliumborat, das sich beim Glühen bildet, anderseits aber freie Borsäure in solchen Mengen enthalten, daß es sich lohnend erweist, diese Produkte in einer Form, die sie zur neuerlichen Verwendung geeignet macht, wieder zu gewinnen. Da dies nur durch Eindampfen der Lösungen bis zur Kristallbildung möglich wird, so ist es einleuchtend, daß diese Behandlung gleich von vornherein durch Erzielung möglichst konzentrierter Flüssigkeiten sehr erleichtert und verbilligt werden kann. Aus diesem Grunde wird man die Zersetzung des Glühproduktes auch noch so bewerkstelligen, daß der Verbrauch an Wasser auf sein geringst zulässiges Maß beschränkt

bleibt, was aber nur dann der Fall ist, wenn man das Wasser im dampfförmigen Zustande auf das Chromoxydborat wirken läßt.

Die Vorrichtung, deren man sich hierzu bedienen kann, ist in den Grundzügen schon wesentlich bei anderen Verrichtungen, z. B. Lösen von Blei in Essig (S. 313) beschrieben worden. Auch hier verwendet man am zweckmäßigsten einen geräumigen Holzbottich mit zwei Böden, von denen der eine ungefähr in einem Fünftel der Höhe des Bottichs angebracht ist, nach Bedarf herausgenommen und, wenn nötig, höher oder niedriger gestellt werden kann. Dieser verstellbare Boden ist mit einer großen Anzahl erbsengroßer Bohrungen versehen. Die Wandung des durch beide Böden gebildeten Raumes trägt zwei einander gerade gegenüberliegende Öffnungen, wovon die eine, etwas höher liegende, zur Aufnahme eines Ansatzrohres, das mit der Dampfleitung verbunden werden kann, bestimmt ist, während die andere als Abflußöffnung für die gewonnenen Lösungen mit einem Hahne oder Holzzapfen verschlossen wird. Um die erzielten Lösungen vollständig und bequem ablassen zu können, ist es einesteils nötig, die Öffnung direkt über dem eigentlichen Boden des Bottichs anzubringen, anderseits den letzteren selbst so aufzustellen, daß die Flüssigkeiten in untergestellte Gefäße ablaufen können. Da die gewonnenen Lösungen zwecks Überführung des Kaliumborates in Borsäure nachträglich noch mit Salzsäure zu behandeln sind, so ist zu empfehlen, zwei Bottiche übereinander zu stellen. In dem oberen, mit doppeltem Boden versehenen, wird man dann die Zerlegung des Chromoxydborates durch eingeleiteten Dampf vornehmen, in dem unteren die Zersetzung mit Salzsäure. Ist diese Anordnung wegen mangelnden Raumes nicht zulässig, so stellt man beide Bottiche so nebeneinander, daß die abzuziehenden Flüssigkeiten aus dem Lösungsbottich bequem in den Zersetzungsbottich übergefüllt werden können. Der erstere Bottich muß natürlich mit einem gut schließenden Deckel aus zusammengefügten Brettern versehen sein.

Man füllt nach Einstellung des Siebbodens den oberen Teil des Bottichs bis zum Rande mit Chromoxydborat, wobei es nicht nötig ist, die Stücke zu zerkleinern, setzt den Deckel auf und leitet dann Dampf in schwachem Strahle ein. Die Zersetzung der Schmelze geht bei der Berührung mit Dampf gewöhnlich sofort vor sich und schreitet, besonders bei allmählicher Verstärkung des Dampfstrahles, rasch weiter. Dabei verändert sich das so behandelte Produkt vollständig, die Farbe wird heller, lebhafter, an Stelle des harten borsauren Chromoxydes bildet sich ein breiiges, nach dem Trocknen leicht pulverisierbares Chromoxydtetrahydrat, das Guignetsgrün des Handels. Man leitet so lange Dampf ein, bis eine Probe des Grüns, mit etwas heißem, destilliertem Wasser geschüttelt, nur noch Spuren von Kaliumborat an letzteres abgibt. Man erkennt dies durch Verdampfen einer filtrierten Probe des Waschwassers auf Platinblech, wobei kein oder nur ein minimaler Rückstand verbleiben darf.

Hat man nach einiger Zeit die vom Chromoxydborat stammenden Lösungen in den Zersetzungsbottich befördert, wobei nicht zu vermeiden ist, daß eine geringe Menge des auf dem Boden abgelagerten Grüns mitgeht, so öffnet man den ersten Bottich, spült den blinden Boden mit heißem Wasser ab und hebt ihn aus dem Bottich, den man nunmehr bis zum Rande mit heißem Wasser anfüllt. Nach gründlichem Umrühren läßt man absetzen. Das Waschwasser, das wertlos ist, erneuert man nötigenfalls 2—3mal, wobei jedoch bemerkt werden muß, daß eine vollständige Entziehung von Borsäure anscheinend auf diese Weise nicht erreicht werden kann, da das Guignetsgrün, selbst nach sorgfältigstem Auswaschen, stets noch Spuren von Borsäure enthält. Der genügend ausgewaschene Farbenbrei wird in der üblichen Weise filtriert, gepreßt und getrocknet.

Die im zweiten Bottich befindlichen Laugen, welche der Hauptsache nach borsaures Kalium, $K_2B_4O_7$, neben wechselnden Mengen freier Borsäure im gelösten Zustande enthalten, werden, wenn sich eine hinreichende Menge davon angesammelt hat, mit einem Überschusse von technischer Salzsäure versetzt, wodurch einerseits das Kaliumborat in Kaliumchlorid und Borsäure, H_3BO_3, gespalten, anderseits aber auch die freie Borsäure abgeschieden wird. Die Spaltung des Kaliumborats durch Salzsäure in Borsäure und Chlorkalium kann nach der folgenden Gleichung vor sich gehend gedacht werden:

$$\underset{\text{Kaliumborat}}{K_2B_4O_7} + \underset{\text{Salzsäure}}{2\,HCl} + \underset{\text{Wasser}}{5\,H_2O} = \underset{\text{Borsäure}}{4\,H_3BO_3} + \underset{\text{Chlorkalium}}{2\,KCl}$$

Der Vorgang kann jedoch nur dann technische Verwertung finden, wenn die Lösungen hinreichend konzentriert sind, stark verdünnte Flüssigkeiten müssen vor dem Versetzen mit Salzsäure eingedampft werden. Die ausgeschiedene Borsäure wird durch Filtration von den Mutterlaugen getrennt und bei mäßiger Temperatur auf mit Zeug bespannten Horden getrocknet. Die aus Chlorkaliumlösung bestehenden Muterlaugen läßt man, falls keine Verwendung dafür vorhanden ist, als wertlos weglaufen. Die Zurückgewinnung der Borsäure, unter aufmerksamer fachmännischer Kontrolle vorgenommen, erweist sich als durchaus lohnend.

Die aus den Kondensationsröhren des Chromoxydofens erhaltene Borsäure, soweit sie sich im flüssigen Zustande in dem dazu aufgestellten Behälter angesammelt hat, wird natürlich mit den vom Chromoxydborat stammenden Laugen im Zersetzungsbottich vereinigt und verarbeitet.

Statt des Kaliumbichromates kann man zur Darstellung des Guignetsgrüns das billigere Natriumbichromat verwenden, ohne Änderungen des Fabrikationsverlaufes. Nur mag bemerkt werden, daß die quantitativen Resultate um ein geringes hinter denjenigen mit Kaliumbichromat erzielten zurückbleiben, und das gewonnene

Produkt im allgemeinen eine etwas hellere Färbung zeigt. Bei gutgeleiteter Arbeit erhält man aus 100 Teilen Kalium- bzw. Natriumbichromat 63—65 Teile Guignetsgrün, je nach dessen Gehalt an Borsäure.

Guignetsgrün ist in reinem Zustande von dunkelsmaragdgrüner, sehr feuriger Färbung. Es ist nicht nur in Luft und Licht völlig unveränderlich, sondern widersteht auch unter den gewöhnlichen Verhältnissen den Einflüssen der Alkalien und der meisten Mineralsäuren. Beim Schmelzen mit Salpeter auf dem Platinbleche oder in einem Porzellantiegel geht es in chromsaures Kalium über, eine Eigenschaft, die allen Chromoxyden zukommt, und worauf sich teilweise deren analytischer Nachweis stützt. Wird Guignetsgrün bei höherer Temperatur als der seiner Herstellung geglüht, so verliert es nach kurzer Zeit sein feuriges Aussehen, indem es unter Verlust seines Hydratwassers in Chromoxyd übergeht, das bekanntlich eine viel mattere Färbung besitzt. Neuere Untersuchungen über Zusammensetzung und Farbe des Guignetsgrüns haben Wöhler und Becker in der Zeitschrift für angewandte Chemie 1908, veröffentlicht.

Seine hauptsächlichste Anwendung findet das reine Guignetsgrün in der Kattundruckerei, in der Tapetenfabrikation, im Banknotendruck, der Chromolithographie usw., also überall da, wo seine Beständigkeit ausschlaggebend ist.

Das Guignetsgrün wird vereinzelt auch durch Glühen von Kaliumbichromat mit arseniger Säure hergestellt, wodurch Produkte erhalten werden, die zwar feuriger als das mit Borsäure gewonnene sind, jedoch wegen ihrer Giftigkeit keinen Eingang gefunden haben. Im Handel führen diese Farben auch die Benennungen Smaragd- oder Viktoriagrün. Auch das eigentliche Guignetsgrün wird in manchen Gegenden unter der Handelsbezeichnung Viktoriagrün verlangt und verkauft. Der Name Mittlersgrün für Guignetsgrün wird heute dagegen nur noch höchst selten gebraucht.

Die Farbe ist in kochender Salzsäure so gut wie unlöslich.

Plessysgrün, Arnaudonsgrün, Schnitzersgrün, Dinglersgrün, Casalisgrün

sind sämtlich Chromoxydfarbstoffe von weit geringerer Farbkraft und Schönheit wie das Guignetsgrün und haben sich deshalb, abgesehen von ihrem mitunter recht hohen Herstellungspreis, bis heute fast gar keinen Platz in der Farbentechnik erobern können. Wenn wir trotzdem diesen Verbindungen des Chromoxyds hier eine kurze Abhandlung widmen, so geschieht es, weil die technische Möglichkeit vorhanden zu sein scheint, an der Hand der bis jetzt bekannt gewordenen Darstellungsmethoden grüne Farbstoffe zu gewinnen, die von größerem Interesse werden könnten. Um diesen Produkten Wert für die Farbentechnik zu geben, wäre es in erster Linie nötig,

die hohen Herstellungskosten derartig zu verringern, daß sie mit dem Aussehen und den übrigen Eigenschaften, besonders der Beständigkeit gegen thermische und andere Einflüsse, im Einklang stehen. Der Umstand, daß die teuren Bichromate vorerst für die Herstellung noch in Betracht kommen müssen, scheint das Haupthindernis zu bilden, denn während die Chromsäurefarbstoffe, wie Chromgelb, Zinkgelb, Chromrot usw. quantitativ um kaum 30% geringere Ausbeute ergeben, als das Gewicht der zu ihrer Herstellung verwendeten Handelschromate beträgt, dürfte bei den Chromoxydfarbstoffen in dieser Beziehung schwerlich mit weniger als 50% Verlust zu rechnen sein. Das reine Chromoxyd, dessen Herstellungsweise fast ausschließlich auf einer vollständigen Reduktion der Bichromate beruht, bedingt sogar eine noch auffälligere Verminderung der Ausbeute. Die Möglichkeit, das Chromoxyd an Phosphorsäure zu binden und damit höhere Ausbeuten und zugleich einen niedrigeren Herstellungspreis zu erzielen, ist durch die Existenz aller jener zahlreichen Verbindungen, welche zum Teil unter obigen Bezeichnungen bekannt geworden sind, und die ihren wesentlichen Bestandteilen nach alle Chromphosphate sind, nicht nur bewiesen, sondern läßt auch der Vermutung Raum, daß bei einer wissenschaftlichen und fachmännischen Verfolgung des angedeuteten Weges zweifellos noch günstigere Resultate, als die bislang bekannt gewordenen, erreicht werden können.

Von den oben angeführten Farben verdient ohne Frage das Plessysgrün in dieser Beziehung ganz besondere Beachtung, da seine Herstellungsweise gegenüber derjenigen des Arnaudons- und Schnitzersgrüns infolge der geringeren Kosten nicht nur technisch durchführbar ist, sondern auch noch wesentlicher Verbesserungen fähig zu sein scheint. Das Plessyssche Verfahren besteht im Behandeln einer Lösung von Bichromat mit doppeltphosphorsaurem Kalk und Rohrzucker als Reduktionsmittel und ist, kurz beschrieben, folgendes:

10 kg Kaliumbichromat werden in ungefähr 100 Liter heißem Wasser gelöst und die Lösung erst mit 30 Liter Calciumphosphatflüssigkeit, welche im Liter 65 g Phosphorsäure enthält, und danach mit 5 kg Rohrzucker versetzt. Nach kurzer Zeit tritt eine lebhafte Gasentwicklung ein, die eine so heftige Schaumbildung veranlaßt, daß sie von Zeit zu Zeit durch Verdünnen der Flüssigkeit mit Wasser gemäßigt werden muß, um ein Überschäumen zu verhindern. Die reduzierende Einwirkung des Zuckers währt etwa 24 Stunden, nach welcher Zeit sich gewöhnlich die grüne Farbe vollständig gebildet hat. Ist diese genügend zu Boden des Gefäßes gegangen, so gießt man die darüber stehende klare Flüssigkeit ab und wäscht 2—3mal mit klarem Wasser aus, filtriert, preßt und trocknet.

Die Calciumphosphatflüssigkeit kann man sich selbst dadurch herstellen, daß man weißgebrannte Knochen längere Zeit mit Salz-

säure digeriert, wobei man einen Überschuß der letzteren zu vermeiden sucht, da dieser den Bildungsvorgang des Grüns stören würde. Dieses fällt um so heller und feuriger aus, je mehr Chromoxyd an die Phosphorsäure gebunden wird und man wird daher am zweckmäßigsten schon anfangs mehr Calciumphosphatflüssigkeit anwenden, als in Wirklichkeit zur Bildung des Grüns nötig wäre. Das entstehende Produkt scheint demnach nicht von immer gleichbleibender Zusammensetzung, sondern vielmehr ein veränderliches Gemenge von Chromphosphat und Chromoxydhydrat zu sein. Statt des Rohrzuckers läßt sich zur Reduktion auch der viel billigere Stärkezucker und wahrscheinlich auch noch andere billige Reduktionsmittel verwenden.

Das Schnitzersche Grün wird in ähnlicher Weise dargestellt, nur läßt man hier 72 Teile Natriumphosphat und 12 Teile Weinsäure auf 30 Teile Kaliumbichromat wirken. Man erhält so einen grünen Farbstoff, der sich nur wenig vom Plessysschen Grün unterscheidet, im Preise jedoch bedeutend höher zu stehen kommt als dieses.

Arnaudonsgrün. Nach Angaben des Erfinders (J. Arnaudon) entsteht dieses Grün beim Erhitzen eines Gemisches von 128 Teilen neutralem Ammoniumphosphat und 149 Teilen Kaliumbichromat auf ca. 200° C. Bei vorsichtiger Behandlung soll angeblich ein Produkt erhalten werden können, das bezüglich der Lebhaftigkeit seines Tones mit dem Schweinfurtergrün wetteifert, daneben aber alle vorzüglichen Eigenschaften des Chromoxydes teilt. Aber selbst, wenn dies zutreffend wäre, so müßte der hohe Herstellungspreis dieser Farbe für ihre allgemeinere Anwendung in der Technik ein sehr gewichtiges Hemmnis bilden, was auch bislang tatsächlich der Fall ist. Das Arnaudonsche Grün besitzt daher vorerst nur ein rein wissenschaftliches Interesse. Seine Herstellung gelingt im kleinen auf folgende Weise:

Die feingepulverten Salze werden in den bereits angegebenen Mengenverhältnissen innig miteinander vermischt und das Gemenge in einer Schale auf 170—180° C. erhitzt. Um eine recht innige Mischung der Materialien zu erzielen, kann man nach Angabe des Erfinders — jedes Salz für sich — in wenig heißem Wasser lösen, beide Lösungen vereinigen und die so erhaltene Flüssigkeit bis zur breiigen Konsistenz eindampfen. Die nach dem Erkalten vollständig erstarrte Masse wird dann zu einem groben Pulver verrieben und in dieser Form erhitzt, wie oben angegeben. Sobald die Temperatur auf 180° C. gestiegen ist, bläht sich die wieder weich gewordene Masse plötzlich auf und geht unter Entweichen von Wasserdampf und Entwicklung von Ammoniakgas in die grüne Verbindung über, die bei weiterem Erhitzen bis auf 200° C. eine immer lebhaftere Färbung annimmt. Man erhält etwa eine halbe Stunde lang auf dieser Temperatur. Wenn man die Hitze über 200° C. hinaus steigert, so verschwindet die grüne Färbung des Glühproduktes allmählich

wieder und macht einer braunen Platz. Die bei 200° C. gewonnene Schmelze wird, ebenso wie bei der Fabrikation des Guignetsgrüns angegeben, mit heißem Wasser ausgelaugt, wobei die beigemischten Salze in Lösung gehen und das Arnaudonsgrün in sehr fein verteiltem Zustande zurückbleibt.

Die so erhaltene grüne Farbe zeigt im allgemeinen dieselben Eigenschaften wie das Guignetsgrün, widersteht der Einwirkung von Säuren und Alkalien, ist sehr lichtecht und besitzt auch bei künstlicher Beleuchtung eine schöne, rein grüne Färbung. Nach dem Trocknen zum Glühen erhitzt, gibt das Arnaudonsgrün Hydratwasser ab und verändert seine Farbe, indem es wahrscheinlich in das mattere Chromoxyd übergeht.

Dinglersgrün ist ein Gemenge von Chromoxydphosphat und Calciumphosphat. Es ist weniger schön als das Arnaudonsgrün.

Casalisgrün wird erhalten durch Glühen von 1 Teil Kaliumbichromat und 3 Teilen Gips und Auskochen der Schmelze mit sehr verdünnter Salzsäure, ist demnach reines Chromoxyd mit dessen Eigenschaften und charakteristischer Färbung.

Das geglühte Chromoxyd ist in Säuren, selbst in kochender Schwefelsäure beständig, man kann also alle säurelöslichen Beimischungen leicht entfernen. Schmilzt man es mit Soda und Salpeter auf dem Platinblech oder kocht man es mit übermangansaurem Kali, so entsteht Alkalichromat, das sich mit hellgelber Farbe in Wasser löst. Säuert man diese Lösung mit Essigsäure an, so wird sie gelbrot und gibt mit Blei einen gelben, mit Quecksilber einen roten, mit Silber einen rötlichbraunen Niederschlag. Versetzt man aber die Lösung mit Schwefelammonium oder dampft man sie mit Salzsäure ein, so färbt sie sich grün. Die Boraxperle färbt sich im Feuer des Lötrohrs bei Anwesenheit von Chrom ebenfalls grün.

Die in zahlreichen verschiedenen Färbungen auftretenden Verbindungen dieses Elementes haben ihm seinen Namen nach dem Griechischen *χρῶμα* (Farbe) gegeben.

c) Grüne Kobaltfarben.

Von dieser Farbengruppe sind nur zwei Repräsentanten bekannt: Das Kobaltzinkoxyd oder Rinmannsgrün, und das Chromoxyd-Tonerde-Kobaltoxyd oder Türkisgrün. Ersteres besitzt nur ein rein theoretisches Interesse, da es niemals in den Handel gelangt ist, letzteres dient vorzugsweise für Glasflüsse in der Porzellan- und Glasmalerei. Obgleich die Beschreibung dieser Farben eigentlich kaum im Rahmen dieses Buches liegt, soll ihre Herstellung hier doch kurz behandelt werden, die des Türkisgrüns hauptsächlich deshalb, weil es immerhin vereinzelt Anwendung in der Ölmalerei findet.

Das Rinmannsche Grün wurde im letzten Viertel des 18. Jahrhunderts von dem Schweden Rinmann zuerst durch

Glühen eines Gemisches von Zinkoxyd und Kobaltoxydul hergestellt, hat jedoch infolge seines hohen Herstellungspreises keine Verwendung in der Technik finden können. Aber auch später, als die fabrikmäßige Herstellung des Zinkoxydes in Massen gelang und diese Farbe dadurch bedeutend billiger wurde, anderseits auch das Kobaltoxydul weit wohlfeiler zu beschaffen war, fand das Rinmannsgrün keine weitere Beachtung mehr, da es weder von besonderer Schönheit noch hervorragender Deckkraft ist und seine übrigen Eigenschaften, nämlich völlige Unveränderlichkeit gegen alle äußeren Einflüsse, auch dem später erfundenen und verhältnismäßig viel billigeren Guignetsgrün in demselben, wenn nicht höherem Maße zukommen.

Man kann das Rinmannsgrün, das zuweilen auch als Zinkgrün bezeichnet wird, auf verschiedene Weise erhalten, die entstehenden Sorten scheinen aber, je nach Art der Vorschrift, jedesmal eine andere Zusammensetzung, die wieder ein sehr unterschiedliches Aussehen bedingt, zu besitzen und fallen im allgemeinen um so heller aus, je mehr der Zinkoxydgehalt in der Verbindung vorherrscht. Nach der einen Vorschrift glüht man den getrockneten Niederschlag erhalten durch Fällen von 16 Teilen Zinksulfat und 7 Teilen Kobaltsulfat, mit Kalium- oder Natriumcarbonat bei sehr hoher Temperatur längere Zeit, bis zunehmende Farbtiefe der entstandenen grünen Farbe nicht mehr festgestellt werden kann, während man nach anderen Angaben 1 Teil Kobaltoxyd in der äquivalenten Menge Salzsäure löst, die Lösung mit 10 Teilen Tonerdesulfat versetzt, diese Flüssigkeit mit 50—100 Teilen Zinkoxyd verdickt, das Gemenge trocknet und schließlich einem sehr heftigen Glühen aussetzt. Wie man sieht, weichen diese beiden Vorschriften schon so erheblich voneinander ab, daß ohne weiteres angenommen werden kann, die nach den genannten Methoden erhaltenen Produkte seien durchaus verschiedene Körper.

Durch einen Zusatz von Phosphorsäure oder Arsensäure soll nach Louyet die Lebhaftigkeit des Rinmannsgrüns sehr erhöht werden können. In neuerer Zeit wird das Grün nach Herter als metallurgisches Nebenprodukt bei der Nickelgewinnung erhalten. Auch durch Glühen von 100 Teilen Zinkvitriol und 2,5 Teilen Kobaltoxydulnitrat entsteht das Rinmannsche Grün in besonders lebhafter Färbung.

Was das Türkisgrün betrifft, so kann auch dessen Färbung, die erheblich ins Bläuliche geht, bei weitem nicht mit dem feurigen Aussehen des Guignetsgrüns wetteifern, das außerdem noch den Vorzug größerer Billigkeit für sich in Anspruch nehmen darf. Man erhält das Türkisgrün am schönsten durch Glühen eines trockenen Gemenges von 60 Teilen weichem pulverigem Tonerdehydrat, 30 Teilen Chromoxydhydrat und 30 Teilen Kobaltoxydulcarbonat. Nach einer anderen Vorschrift entsteht ein lebhaftes Türkisgrün, wenn man die vermischten Lösungen von Tonerdesulfat, Chromoxydsulfat und Kobaltoxydulsulfat mit einer Sodalösung fällt, den

erhaltenen Niederschlag vollkommen auswäscht, trocknet und anhaltend glüht.

Das Türkisgrün soll seine heutige, allerdings nur noch geringe Verwendung in der Porzellanmalerei dem Umstande verdanken, daß die damit gemachten Glasflüsse eine derartige Färbung zeigen, wie sie mit anderen Mitteln oder durch Mischen von Blau und Gelb nicht erzielt werden können. Dieselbe Eigenschaft ist für seine Anwendung in der Malerei maßgebend.

d) Ultramaringrün.

Die fabrikmäßige Herstellung des Ultramaringrüns wurde schon bei der Fabrikation des Ultramarinblaues eingehender beschrieben, so daß es sich hier nur um die näheren Angaben handeln kann, wie diese Farbe weiter zu bearbeiten ist, um den Ansprüchen der Technik zu genügen. Da das Ultramaringrün nur eine äußerst geringe Deckkraft besitzt, so findet es als Ölfarbe nur eine sehr beschränkte Anwendung. Als lasierende Farbe, mit der sich recht gute Effekte erzielen lassen, wird es in der Kunstmalerei geschätzt. Seine Hauptverwendung findet es als Kalkfarbe. Hier liefert es einen bläulichgrünen Anstrich, der durch seinen warmen Ton recht angenehm auf das Auge wirkt. Wegen der ziemlich guten Licht- und Wetterbeständigkeit wird Ultramaringrün mit Vorliebe entweder allein, oder in Mischungen mit anderen Farben, zum Außenanstrich (Fassaden usw.) verwendet. Seit neuester Zeit wird es aber auch hier durch die sogenannten Kalkgrüne (aus Teerfarbstoffen) immer mehr verdrängt, die nicht nur billiger und deckender sind, sondern, neben annähernd derselben Licht- und Wetterbeständigkeit, auch eine weit lebhaftere Färbung besitzen.

Die gelblichen Tönungen werden bevorzugt, die bläulichen Schattierungen lassen sich leicht und vor allem auch billiger durch entsprechende Zumischungen von Ultramarinblau erreichen. Leider ist aber das Aussehen des feingepulverten gelblichen Ultramaringrüns, das überdies noch von allen Ultramarinsorten die geringste Deckkraft besitzt, um so unscheinbarer, je mehr der Ton ins Gelbliche geht. Die Eigenschaft, gelblichgrüne Ultramarine zu liefern, kommt, wie wir bereits bei der Ultramarinfabrikation gesehen haben, hauptsächlich den Glaubersalzmischungen zu, deren Glühprodukte deshalb in erster Linie für die Handelssorten des Ultramaringrüns in Betracht gezogen werden müssen, jedoch dienen auch die mehr bläulichen Sodagrüne in ihren helleren Abstufungen vielfach als Handelsware.

Um aus der Glaubersalzmischung durch Glühen schön gelblichgrüne Ultramarinsorten für den Handel zu erhalten, ist es nötig, daß der Glühprozeß durch forcierte Steigerung der Hitze möglichst beschleunigt wird, und daß sich kein unverbranntes Reduktionsmittel in dem als fertig angesehenen Glühprodukte mehr vorfindet. Ist

dies der Fall, so sind diese Partien, obgleich sie sich nach dem Entleeren der Öfen an der Luft sofort grün färben, meistens als Handelsgrünware unbrauchbar, weil sie kein einheitlich gefärbtes Produkt darstellen. Die mit solchen Mängeln behafteten Grünsorten können jedoch ohne weiteres für den Blaubrand verwendet werden, wobei die erwähnten, nur für das Grün des Handels unangenehmen Erscheinungen durchaus ohne Belang sind. Dem Übelstande kann bei dem nächsten Grünbrand durch Verminderung des Reduktionsmittels oder noch besser durch entsprechend längeres Schüren leicht abgeholfen werden. Das Grün muß dann gleichmäßig weich sein und an der Oberfläche möglichst wenig Blau zeigen, was durch gut schließende Deckel und desoxydierendes Feuer erreicht werden kann. Ist die Blaufärbung dennoch aufgetreten, so ist das Glühprodukt sorgfältig zu sortieren und die blaugefärbten Anteile den für den Blaubrand bestimmten Glühprodukten zuzufügen, während die grüngefärbten Massen, je nach Bedürfnis, weiter sortiert werden. Die auf solche Weise erhaltenen verschieden getönten Grünsorten werden jede für sich gemahlen, und zwar nach den heutigen Anschauungen, die ein Auslaugen für überflüssig erachten, durchweg im trockenen Zustande. Die so erzielten, mehr oder weniger feinen Produkte werden zur Herstellung bestimmter Handelssorten, wovon die Fabriken übrigens selten mehr als 2—3 Abstufungen halten, nach vorher im kleinen ausprobierten Verhältnissen gemischt.

Das eben Gesagte gilt auch für die Sodagrüne, jedoch vertragen diese infolge ihrer weicheren Beschaffenheit ein so scharfes Mahlen, wie das härtere Glaubersalzgrün nur in den seltensten Fällen, weshalb man deren Zerkleinerung in den schon früher beschriebenen Rollfässern (s. S. 427) vornimmt, aber auch weniger um eine erhöhte Feinheit des Pulvers, als vielmehr eine innigere Mischung der auch hier häufig verschieden gefärbten Partien zu erzielen. Die Sodagrüne zeigen, wie schon bemerkt, gegenüber den Glaubersalzgrünen eine mehr bläuliche Färbung und sind infolgedessen scheinbar farbtiefer als jene, eine Eigenschaft, die ihnen jedoch nur im reinen Zustande zukommt, denn beim Vermischen mit weißen Materialien, wie dies bei der Verwendung zum Außenanstrich üblich ist, weisen sie eine merklich geringere Ausgiebigkeit als die Glaubersalzgrüne auf.

In ihrem chemischen Verhalten unterscheiden sich die Ultramaringrüne in keiner Weise von demjenigen der verschiedenen Ultramarinblausorten.

e) Chromgrüne.

(Druckgrün, Grüner Zinnober, Seidengrün, Milorigrün.)

Von sämtlichen grünen Mineralfarben sind die sogenannten Chromgrüne diejenigen, welche, entsprechend ihrer ungemein verbreiteten Anwendung in ganz erheblichen Massen fabrikmäßig

hergestellt werden. Sie werden ausschließlich durch Mischen bestimmt gefärbter Chromgelbe mit Berlinerblau erhalten, wobei zur Erzielung billigerer Sorten noch mehr als dritter Bestandteil feingemahlener Schwerspat zur Verwendung kommt. Die Chromgrüne besitzen große Deckkraft und Ausgiebigkeit, eine Folge der gleichen hier zusammentreffenden Eigenschaften des Chromgelbes und des Berlinerblaus. Dieser Vorzug ist auch der Hauptgrund zu ihrer weitverbreiteten Anwendung, um so mehr, als die Fähigkeit der Mischung, sehr große Mengen von Schwerspat ohne erhebliche Aufhellung der Farbe aufnehmen zu können, die Möglichkeit bietet, brauchbare Chromgrüne in jeder gewünschten Preislage herzustellen. Obgleich die Lichtbeständigkeit der Chromgrüne gegenüber derjenigen der Zinkgrüne eine merklich geringere ist, finden sie als Außenanstrichfarben, besonders in Öl, doch reichliche Anwendung, wobei neben der guten Deckkraft auch der billige Preis ausschlaggebend sein mag. Während die Zinkgrüne ausschließlich als Ölfarben Anwendung finden, eignen sich die Chromgrüne neben dem Ölanstrich auch zum Tapeten- und Steindruck. In der Tapetenfabrikation sind sie unter dem Namen Druckgrüne bekannt, während sie in der Lithographie und dem Buchdruck unter der Bezeichnung Seidengrüne verwendet werden.

Die bedeutende Deckfähigkeit der Chromgrüne macht sie zum ausgiebigsten Vermischen mit anderen Farben besonders geeignet, insofern letztere nicht Bestandteile enthalten, die eine nachteilige Einwirkung auf ihre chemischen Eigenschaften ausüben. Infolge der bekannten Empfindlichkeit des Bleichromates sowohl, als auch des Berlinerblaus gegen die geringsten und schwächsten alkalischen Einflüsse sind Anstriche mit Chromgrün, selbst in Öl, überall da zu vermeiden, wo derartige Einflüsse zu befürchten sind. Dasselbe ist der Fall, wenn die Möglichkeit besteht, daß Anstriche Säuren, und seien es auch noch so schwache, ausgesetzt werden könnten, denn obgleich das Berlinerblau den Säuren widersteht, so wird das Bleichromat des Grüns doch in kurzer Zeit durch sie zerstört oder doch wenigstens in die strohfarbige Modifikation übergeführt, die dem Grün zum mindesten eine bläulichweiße Färbung mitteilt. Diese Veränderung ist natürlich um so auffallender, je weniger die Grüne Berlinerblau enthalten, d. h. also, je heller sie sind. Beim Versetzen der Chromgrüne mit Leimlösung zum Tapetendruck oder Leimanstrich überhaupt, ist, neben der Verwendung absolut neutraler Leimsorten, vor allem auch strenge darauf zu achten, daß die Vermischung nicht im heißen Zustande vorgenommen werde, da das im Chromgrün vorhandene Bleichromat bei höheren Temperaturen leicht orangefarbig wird und das Grün selbst infolgedessen einen oliven Ton annimmt. Aus demselben Grunde dürfen Chromgrünanstriche nicht für solche Gegenstände, welche eine höhere Temperatur auszuhalten haben, gewählt werden.

Bei der Darstellung der Chromgrüne spielt zur Erzielung der feurigsten Tönung sowohl, als auch eines gegen die verschiedenen Einflüsse möglichst widerstandsfähigen Produktes die richtige Auswahl des betreffenden Chromgelbes die wichtigste Rolle. Bei der bekannten Mannigfaltigkeit der Farbenabstufungen des Bleichromates und wohl noch mehr infolge seiner vielseitigen und oft unerklärlichen Veränderlichkeit, ist die Auswahl des passenden Chromgelbes und dessen Festhaltung zur Erzielung stets gleicher Färbungen eine der schwierigsten Aufgaben der Farbenfabrikation, gleichgültig, ob das Vermischen mit dem Berlinerblau auf nassem oder trockenem Wege geschieht, denn die oft durch anscheinend ganz nichtige Ursachen hervorgerufene Veränderlichkeit des Bleichromates bedingt natürlich auch eine sofortige Veränderung des damit hergestellten Grüns, die schließlich eine noch mannigfaltigere sein kann, als diejenige des Gelbes allein. Der Hauptübelstand liegt für die Chromgrüne darin, daß das dazu verwendete Chromgelb, wahrscheinlich infolge der Gegenwart des Berlinerblaus, eine noch stärkere Neigung als sonst zum Nachdunkeln hat, wodurch die Grüne mißfarbig und dadurch unbrauchbar werden können. Dieses Nachdunkeln oder richtiger gesagt Orangewerden des Chromgelbs kann sogar dann noch auftreten, wenn das sonst tadellos gelungene Grün in Fässern oder Kisten, einerlei, ob an feuchten oder trockenen Orten, lange Zeit aufbewahrt wird.

Aber nicht allein das Gelb, sondern auch das richtig gefärbte Berlinerblau ist bei der Herstellung tadelloser Chromgrüne, besonders was deren Abtönung anbelangt, von wesentlichem Einflusse. Grünstichige Berlinerblausorten sind wegen der geringen Ausgiebigkeit der damit hergestellten Grüne und des dadurch bedingten Herstellungspreises nicht anwendbar, noch weniger aber die stark rötlichen Sorten, die in den meisten Fällen stumpfe, ja selbst olive Tönungen liefern. Man wählt also am zweckmäßigsten ein Berlinerblau, dessen Tönung zwischen der grünstichigen und rötlichen liegt. Dies ist jedoch in der Praxis schwieriger, als es auf den ersten Blick erscheinen mag, weil die Verbraucher von denjenigen Chromgrünen, welche zum Ölanstrich dienen sollen, ganz bestimmte Eigenschaften bezüglich ihres Verhaltens in Öl verlangen. Danach sollen Chromgrüne in Öl stets bedeutend dunkler und satter erscheinen, als im trockenen Zustande. Alle jene Chromgrüne, mögen sie trocken noch so lebhaft aussehen, sind für den Ölanstrich ungeeignet, wenn sie, in Firnis aufgestrichen, heller oder gar weißlicher erscheinen als im trockenen Zustande. Solche Anstriche bleichen im Lichte sehr rasch aus, oder werden doch in sehr kurzer Zeit durch andere Einflüsse mißfarbig, streifig oder spröde. Die Eigenschaft, in Öl dunkler und satter zu erscheinen, wird den Chromgrünen in erster Linie durch das zu ihrer Herstellung verwendete Berlinerblau verliehen, anderseits ist allerdings auch das als Grundlage gewählte Chromgelb,

freilich in geringerem Maße, für dies Verhalten bestimmend. Es muß demnach bei der Auswahl des geeignetsten Berlinerblaues zur Herstellung fehlerfreier Chromgrüne außer auf die rein blaue Färbung noch auf den Umstand Rücksicht genommen werden, daß es obigen Bedingungen genügt, und dies ist nur dann der Fall, wenn es tiefste Färbung aufweist, d. h. mit anderen Worten, einer möglichst vollkommenen Oxydation unterzogen wurde. Dies sind nur die Prima-Berlinerblausorten. Aus dem Gesagten geht also hervor, daß es in jedem Falle unrichtig wäre, zur Gewinnung von Chromgrünen die im Handel vorkommenden, mit Zusätzen versehenen Berlinerblausorten verwenden zu wollen.

Außer den genannten Umständen ist bei der Fabrikation der Chromgrüne und der richtigen Auswahl von Gelb und Blau noch das Arbeitsverfahren selbst maßgebend. Im allgemeinen ist beim Vermischen des Bleichromates mit dem Berlinerblau zu erwägen, ob dies auf trockenem oder nassem Wege erfolgen soll. Beide Methoden können zu günstigen, wenn auch nicht immer gleichen Resultaten führen, und es fragt sich nur, welches Verfahren in bezug auf Einfachheit und Zuverlässigkeit vorzuziehen ist. Die Herstellung der Chromgrüne auf nassem Wege gestaltet sich wegen der leichteren Möglichkeit einer Veränderung des Bleichromates bedeutend schwieriger, als das Vermischen der Materialien im trockenen Zustande, hat aber den wichtigen Vorteil, daß die mechanische Vereinigung des Gelbes mit dem Blau in innigster Weise erfolgt, und gewährt darum eher Aussicht auf die Erzielung fehlerfreier Chromgrüne, als sie das trockene Verfahren, wo eine gut funktionierende Maschinenanlage erste Bedingung ist, zu bieten vermag. Wenn wir von einem trockenen Verfahren sprechen, so denken wir es uns in der Weise, daß die Vermischung der Materialien.: Chromgelb, Schwerspat und Berlinerblau, durch möglichst innige Vermahlung auf Kollergängen oder Balancemühlen (Steingängen) bewerkstelligt wird, wobei sich die genannten Materialien während des ganzen Arbeitsganges im trockenen Zustande befinden. Wenn wir beide Verfahren miteinander vergleichen, so erhellt, daß die Anwendung des Berlinerblaues dabei in sehr verschiedener Weise geschehen muß, denn während es bei dem trockenen Verfahren ohne weiteres in der üblichen Handelsform in kleinen, länglichen, viereckigen Stücken den übrigen Materialien beigemischt werden kann, muß es für die nasse Methode erst in die brauchbare Form übergeführt, d. h. trocken oder naß vermahlen werden. Bei der großen Härte des reinen Berlinerblaues würde es jedoch nie gelingen, es im trockenen Zustande durch Vermahlen in eine so feinverteilte Form überzuführen, wie sie das Naßverfahren verlangt. Man wendet daher bei dieser Methode wasserlösliches Berlinerblau oder, aus später zu erörternden Gründen, noch besser solches in Teigform an. Der Umstand, daß eine vollständige Vermahlung des trockenen Berlinerblaues nur schwierig und nur unter

größerem Zeitaufwand gelingt, würde das trockene Verfahren zu einem recht unsicheren stempeln, wenn nicht die Gegenwart gewöhnlich sehr reichlicher Mengen von Schwerspat in der Chromgrünmischung die Verteilung des Berlinerblaues sehr begünstigte. Aus demselben Grunde lassen sich chemisch reine Chromgrünsorten, d. h. solche, welche nur aus reinem Chromgelb und Berlinerblau bestehen, auf trockenem Wege aber überhaupt nicht herstellen, denn dadurch, daß die Verteilung des letzteren, wenn sie vollkommen sein soll, eine ungemein lange Zeitdauer beansprucht, läuft sich das Gemisch gewöhnlich heiß, was eine ungünstige Veränderung des Chromgelbes zur Folge hat. Zu diesem offenbaren Mangel des trockenen Verfahrens gesellen sich auch noch andere Nachteile, welche von einer ausschließlichen Anwendung dieser Methode in der Praxis absehen lassen. Da nämlich bei der unbegrenzten Mannigfaltigkeit der in der Technik eingeführten Chromgrünsorten eine Fabrik kaum in die Lage kommt, ausschließlich nach ihrer bestehenden Mustersammlung zu liefern, sondern vielmehr gewöhnlich den größeren Teil der von ihr erzeugten Chromgrüne nach eingesandten Mustern herstellen muß; anderseits aber nicht alle Fabriken nach ein und demselben Verfahren arbeiten und wiederum Chromgrüne, welche auf nassem Wege gewonnen werden, selten in der genau gleichen Abtönung nach dem trockenen Verfahren erzielt werden können, so ist man stets vor die Notwendigkeit gestellt, beide Verfahren entweder nebeneinander in Anwendung zu bringen, oder sie entsprechend zu vereinigen. Letztere Art genügt so ziemlich allen Ansprüchen, welche die Verbraucher an ein gutes Chromgrün stellen, und ist daher die in der Praxis am häufigsten befolgte.

Danach werden also die Chromgrüne vorerst auf nassem Wege in verschiedenen Farbenabstufungen und Preislagen erzeugt und im ausgetrockneten Zustande, wenn erforderlich, unter Zusatz von Chromgelb, Berlinerblau oder Schwerspat, zur Erzielung einer bestimmten Abtönung gemischt. Die Fähigkeit des Schwerspates, eine ganz erhebliche Menge flüssigen, d. h. in Wasser angeschlämmten Berlinerblaues aufzunehmen, läßt sich hierbei insofern vorteilhaft verwerten, als dadurch der Zusatz des reinen Berlinerblaues zu der trockenen Chromgrünmischung umgangen, und somit viel Zeit, welche dessen gehörige Verteilung in Anspruch nehmen würde, gewonnen werden kann. Zu diesem Zwecke teigt man den Schwerspat mit Wasser an und versetzt ihn in einem Bottich unter Umrühren mit einer bestimmten Menge breiigen Berlinerblaues. Nach dem Trocknen und Mahlen stellt das erhaltene Produkt ein blaues Pulver „Blauspat" dar, das unter dem Namen Mineralblau wohl auch in den Handel kommt, in unserem Falle aber ausschließlich die Stelle des reinen Berlinerblaues in der Chromgrünmischung vertritt.

Es ist einleuchtend, daß durch den Zusatz des Berlinerblaues in so feinverteilter Form, wie sie im „Blauspat" gegeben ist, auch

seine unverhältnismäßig raschere Verteilung in der Grünmischung erfolgt, und dadurch die Gefahr, daß sich das Chromgelb in der Mischung infolge allzu langen Bearbeitens nachteilig verändern könne, stark verringert wird. Auf diese Weise erhält man stets feurigere Grüne als mit reinem Berlinerblau, vorausgesetzt, daß man des Guten nicht zu viel tut. Denn falls man mit dem Zusatze des Blauspates eine gewisse Grenze überschreitet, kann es leicht vorkommen, daß ein Chromgrün entsteht, welches nach dem Aufstriche in Firnis, trotz seines schönen Aussehens, recht fatale Eigenschaften aufweist. Eine der gewöhnlichsten und zugleich schlimmsten ist die, nach meist sehr kurzem Stehen der Mischung innerhalb der Ölschicht entweder das Blau oder das Gelb an die Oberfläche des Aufstriches abzuscheiden, so daß dieser nach dem Austrocknen ein völlig verändertes Aussehen zeigt. Diese rein mechanische Trennung der Bestandteile beruht auf der Verschiedenheit des spezifischen Gewichts und tritt um so sicherer ein, je mehr Blauspat der Mischung zugesetzt und je nachlässiger diese selbst bearbeitet wurde. Es ist darum von großer Wichtigkeit, beim nachträglichen Abtönen der auf nassem Wege hergestellten Chromgrüne durch Blauspat und Chromgelb dieses so zu wählen, daß sein spezifisches Gewicht annähernd demjenigen des Blauspates entspricht, also nicht reines, sondern bereits mit Schwerspat versetztes Chromgelb der Mischung zuzufügen. Aus demselben Grunde kann man aber auch nicht spatarme, also vorwiegend Chromgelb enthaltende und darum helle Chromgrünsorten, die auf nassem Wege erzeugt wurden, durch Zusatz von Blauspat in dunkle Sorten umarbeiten, da in diesem Falle die Verschiedenheit des spezifischen Gewichts der einzelnen Bestandteile beim Aufstrich des Grüns in Öl in besonders krasser Weise zu Tage treten müßte.

Bei der Darstellung der Chromgrüne auf nassem Wege ist in erster Linie zu berücksichtigen, daß das als Grundlage dienende Chromgelb einen möglichst hellen und feurigen Ton besitzt und anderseits in seinem Verhalten gegenüber dem Berlinerblau durch alle Phasen des Fabrikationsverlaufes beständig bleibt. Wie schon verschiedentlich hervorgehoben wurde, besteht die Hauptgefahr für das Mißlingen der Chromgrünansätze in der Eigenschaft der Bleichromate, nachzudunkeln, wodurch die Grüne oliv werden. Diese fatale Veränderung tritt sehr oft schon während der Fabrikation ein, und zwar häufig kurz nach dem Zumischen des Berlinerblauteiges oder in der Zeit des Filtrierens der Grüne, noch mehr aber während ihres Aufenthaltes im Trockenraume. Die Ursachen können verschiedener Natur sein. Einmal kann die unrichtige Darstellung des Bleichromates selbst die Schuld tragen, anderseits aber auch das Berlinerblau nicht rein genug sein, und drittens kann der Grund in der fehlerhaften Anlage des Trockenraumes liegen.

Wie wir bei der Besprechung der Bleichromate bereits näher aus-

geführt haben, zeigen alle jene Chromgelbe, welche in bezug auf ihre molekulare Zusammensetzung schon mehr zu den basischen Bleichromaten zu rechnen sind, oder die Übergangssorten zu dieser Gruppe bilden, die stärkste Neigung während der verschiedenen Behandlungen, welche bis zum Austrocknen mit ihnen vorgenommen werden, ganz erheblich nachzudunkeln. Es ist also vor allem bei der Herstellung des in Betracht kommenden Chromgelbes dessen basischer Charakter zu vermeiden. Dieser tritt immer unvermeidlich dann hervor, wenn als Ausgangsmaterialien basisches Bleiacetat oder Kaliummonochromat gewählt oder aber wenn die Ausfällung im heißen Zustande vorgenommen wurde. Aus diesen Umständen ergibt sich, daß zur Erzeugung eines passenden Chromgelbes für Grünmischung nur neutrales Bleiacetat und Kaliumbichromat in Betracht kommen können, und daß die Umsetzung nur bei niedriger Temperatur erfolgen darf. Die sicherste Grundlage für die Chromgrüne würden demnach die sogenannten Bleisulfochromate bilden, deren Herstellung auf Seite 354 eingehender beschrieben wurde. Diese ergeben tatsächlich die feurigsten Chromgrüne und werden in neuerer Zeit auch viel zur Herstellung der gegenwärtig so beliebten zinkgrünähnlichen Chromgrüne benützt, jedoch ist bei ihrer Verwendung zu berücksichtigen, daß tiefe dunkle Grüntöne damit nicht erzielt werden können, da schon die mittelgrünen Sorten infolge des Bleisulfatgehaltes die erwähnte fehlerhafte Eigenschaft besitzen, im Ölaufstrich weißlich zu erscheinen. Um brauchbare, besonders in Öl dunkle Färbungen zu erzielen, müssen die betreffenden Chromgrüne als Unterlage ein Chromgelb erhalten, das seinem Tone nach bedeutend rötlicher gefärbt ist, als es die Bleisulfochromate infolge ihrer Zusammensetzung überhaupt sein können.

Was die aus Bleiweiß gewonnenen Chromgelbe betrifft, so existieren von diesen wohl einige hellere Sorten, welche sich zur Herstellung der Chromgrüne, und zwar so ziemlich für alle Abstufungen, eignen, es ist jedoch bis jetzt nicht bekannt geworden, ob solche Bleichromate tatsächlich in der Praxis zu genanntem Zwecke Verwendung finden. Völlig unbrauchbar erweisen sich hierzu alle jene Chromgelbe, deren Darstellung das Bleinitrat — gleichgültig, ob kristallisiertes oder durch Auflösen von Bleiweiß in Salpetersäure erhaltenes — als Ausgangsmaterial nimmt, da die damit erzielten Chromgrüne im trockenen Zustande ein wenig lebhaftes, in Öl dagegen ein auffallend helles, mitunter sogar weißliches Aussehen haben. Anscheinend sind solche Chromgrüne in der Luft wenig haltbar, denn nach den Beobvchtungen einwandfreier Fachleute sollen sie selbst in Pulverform nach uerhältnismäßig kurzer Zeit in die gefürchtete olive Färbung übergehen and selbst dann noch in Öl jenen trüben weißlichen Ton beibehalten.

Es existiert demnach nur ein einziges Chromgelb, welches sowohl feurige helle als tief dunkle, satte Chromgrünfärbungen liefert, und das in seiner reinsten Färbung nur durch Fällung von neutralem

Bleiacetat mit Kaliumbichromat erhalten werden kann. Allerdings ist seine Herstellung insofern mit besonderen Schwierigkeiten verbunden, als sie den jeweiligen Verhältnissen der Fabrik angepaßt werden muß, wobei natürlich anfängliche Mißerfolge nicht zu umgehen sind. Hat man jedoch einmal günstige Resultate erzielt und arbeitet in der Folge strenge nach den gemachten Beobachtungen, so wird sich die auf eigene Erfahrungen stützende Herstellungsweise immer besser als jede andere bewähren. Die hier folgenden Angaben zur Herstellung des in Rede stehenden Chromgelbes können daher nur allgemeine sein.

Da auch das durch einfache Fällung einer Bleizuckerlösung mit Kaliumbichromat erzielte Chromgelb die Eigenschaft hat, schon während des Auswaschens nicht unerheblich nachzudunkeln, so muß man in erster Linie darauf bedacht sein, die Färbung gleich anfangs so hell als möglich zu erhalten, um nach wiederholtem, mindestens zweimaligem Auswaschen, wonach die Zugabe des Berlinerblaues erst erfolgen darf, ein Chromgelb vor sich zu haben, das auch durch das folgende Filtrieren, Pressen und Trocknen, ein weiteres Nachdunkeln verträgt, ohne daß die Lebhaftigkeit des erhaltenen trockenen Chromgrüns darunter leidet. Damit dieser einmal unvermeidliche Vorgang auf die ganz genau gezogenen Grenzen beschränkt bleibe, ist es nicht nur nötig, alle erforderlichen Verrichtungen so rasch als möglich zu erledigen, sondern auch die einmal für gut befundenen Mengenverhältnisse der Ansätze stets gleich groß zu wählen und nicht etwa durch willkürliche Vergrößerungen die Bewältigung der Arbeiten und Massen zu verzögern und damit ein günstiges Resultat in Frage zu stellen. Überhaupt ist gerade bei der Herstellung von Chromgrün die praktische Einteilung der Arbeit und Zeit mehr als bei jeder anderen Farbe zu einem guten Gelingen maßgebend, und man kann sich besonders durch die strenge Vermeidung jeglichen Zeitverlustes Vorteile verschaffen, die einem tadellosen Produkte nur zugute kommen müssen. Der wichtigste Vorteil aber wird erreicht, wenn es gelingt, den am Morgen begonnenen Ansatz im Laufe des Tages soweit zu fördern, daß er sich am Abend bereits in der Trockenkammer befindet, und somit die Farbe, die anfangs eine hohe Temperatur nicht verträgt, während der Nacht, wo in den meisten Fabriken ein Heizen der Trockenräume nicht stattfindet, einer stets sinkenden Wärme ausgesetzt wird, was zur Erzielung eines gelungenen Grüns sehr erheblich beitragen kann. Aus diesem Grunde ist es sehr zweckmäßig, die beiden Lösungen von Bleizucker und Kaliumbichromat schon am Abend vorher zurecht zu machen, so daß am Morgen des anderen Tages sofort mit der Zusammensetzung des Gelbes begonnen werden kann. Hierzu benützt man einen möglichst geräumigen Fällbottich, wie er in Fig. 1 abgebildet ist, um durch größere Raumverhältnisse an Zeit beim Auswaschen des Bleichromates zu sparen. Daneben benötigt man zwei

kleinere gleichbemessene Bottiche, die zur Herstellung der Lösungen dienen und derartig in der Nähe des Fällbottichs aufzustellen sind, daß ein bequemes Umfüllen der Flüssigkeiten erfolgen kann. Um auch bei dieser Verrichtung nicht unnützerweise Zeit zu verlieren, wird man sich am besten für eine Anordnung der Bottiche entscheiden, wie sie in Fig. 5 bildlich wiedergegeben wurde.

In einem der kleineren Bottiche wird reinster kristallisierter Bleizucker in möglichst wenig heißem Wasser gelöst und die Lösung so lange mit kaltem Wasser versetzt, bis sie sich wenigstens auf 18 bis 20° C. abgekühlt hat. In derselben Weise stellt man sich in dem zweiten kleineren Bottich eine ebenfalls kalte und stark verdünnte Lösung von Kaliumbichromat her. Beide Lösungen läßt man dann ruhig stehen, damit sich etwa vorhandene Verunreinigungen der Salze absetzen können. Unterdessen schlämmt man die vorgeschriebene Menge Schwerspat durch ein feines Sieb in den Fällbottich, füllt diesen bis ungefähr zur Hälfte mit kaltem Wasser auf, rührt gut um und läßt danach den Spat sich absetzen. Hier möge bemerkt werden, daß durchaus nicht jede beliebige Spatsorte zur Herstellung der Chromgrüne auf nassem Wege dienen kann, denn auch dieses Material ist sehr oft durch einen größeren Gehalt an Gips oder kohlensaurem Kalk die Ursache zu einem völligen Mißlingen des ganzen Ansatzes. Man wählt daher am besten hierzu nur ganz reine Spatsorten, oder entfernt, wenn solche nicht zur Hand sind, die genannten Verunreinigungen (Gips und Calciumcarbonat) durch Behandeln mit Salzsäure, worin sie sich leicht lösen. Der Rückstand wird dann einige Male mit kaltem Wasser ausgewaschen und kann danach als reiner Schwerspat verwendet werden. Es ist daher unbedingt erforderlich, die Spatsorten, welche man zur Fabrikation von Chromgrün gebrauchen will, vorher auf ihren Gehalt an kohlensaurem Kalk und Gips genau zu untersuchen.

Nachdem das im Fällbottich über dem Schwerspat befindliche Wasser abgelassen wurde, läßt man die klare Bleizuckerlösung zufließen, füllt den Bottich bis etwa zu drei Viertel seines Rauminhaltes mit kaltem Wasser auf und fügt nun die Chromatlösung unter fortgesetztem Umrühren langsam und in dünnem Strahle zu. Ist der letzte Rest der Chromkalilösung zugesetzt, so muß man noch mindestens eine halbe Stunde ununterbrochen rühren und dabei den Fällbottich, falls noch leerer Raum vorhanden ist, bis zum Rande mit kaltem Wasser füllen. Man erhält bei Anwendung von 15 bis 16 Teilen Kaliumbichromat auf 48—50 Teile kristallisierten Bleizucker auf diese Weise ein sehr helles Chromgelb, das noch ein gut Teil Bleizucker im Überschuß enthält, der aber, wie bei der Besprechung der Bleichromate bereits erwähnt wurde, vorhanden sein muß, um die Bildung von basischem Bleichromat zu verhindern. Wenn sich das Gelb abgesetzt hat, was infolge der Gegenwart von Schwerspat sehr rasch geschieht, läßt man die überstehende Flüssig-

keit ab, fügt der Farbe nochmals eine Lösung von 1—1,5 kg Bleizucker zu und wäscht unter Umrühren zweimal aus, wonach das Chromgelb zur Aufnahme des Berlinerblaus bereit ist. Als solches müßte zu genanntem Zwecke das im Handel vorkommende sogenannte wasserlösliche Blau in erster Linie in Betracht kommen, aber abgesehen davon, daß dieses gewöhnlich höher im Preise gehalten wird, ist seine von den Fabrikanten hervorgehobene Eigenschaft „frei von Säure" nicht immer zutreffend, und daher seine Anwendung wenigstens für Chromgrüne nicht besonders zu empfehlen. Zuverlässiger verhalten sich auf jeden Fall selbst hergestellte Berlinerblausorten, weil man dadurch stets ein absolut reines, vor allem säurefreies Produkt zur Verfügung hat. Der Färbung nach eignet sich von allen Berlinerblausorten die durch Oxydation mit Kaliumchlorat und Salzsäure gewonnene am besten. Man verwendet es entweder in völlig aufgeschlämmtem Zustande, oder nach vorherigem Filtrieren, ohne es jedoch abzupressen, in Form eines dünnen Breies. Ist man nicht selbst auf die Fabrikation des Berlinerblaus eingerichtet, so bezieht man es speziell zur Herstellung von Chromgrünen von den Blaufabriken, die nach Vereinbarung jede gewünschte Sorte in Teigform und von beliebigem Wassergehalt liefern. Das Berlinerblau wird in der abgemessenen Menge (nach dem Trockengehalt berechnet), wie sie zur Erzielung der gewünschten Abstimmung nötig ist, durch ein Sieb im aufgeschlämmten Zustande (die bezogene Berlinerblaupaste ist durch Zusatz von Wasser entsprechend dünnflüssig zu machen) zum Chromgelb in den Bottich gegossen, wobei man anhaltend umrührt, um eine möglichst gleichmäßige Mischung, d. h. Anfärbung zu erreichen. Ist dies geschehen, so wird das nun fertige Grün in die zum Filtrieren bestimmte Vorrichtung gefüllt und nach genügendem Abtropfen sofort, und zwar möglichst fest abgepreßt. Am schönsten und echtesten sollen die Chromgrüne nach C. O. Weber ausfallen, denen man vor der Fällung mit Chromat dem Bleisalz das Berlinerblau zusetzt.

Sehr wichtig für die Fabrikation der Chromgrüne ist auch die Art und Weise, wie sie nach dem Verlassen der Presse getrocknet werden. Im großen und ganzen ist ein rasches Austrocknen geboten, weil die Bildung basischer Bleichromate verhältnismäßig schnell auch dann vor sich geht, wenn selbst ganz neutrales chromsaures Blei länger als nötig im feuchten Zustande belassen wird, in vorliegendem Falle die Gegenwart von Berlinerblau diese Bildung aber noch zu beschleunigen scheint. Trotzdem wäre es jedoch falsch, das rasche Austrocknen durch eine recht hohe Temperatur erreichen zu wollen. Diese muß vielmehr aus früher schon erörterten Gründen gerade umgangen werden. Man erreicht rasches Trocknen der möglichst fein zerbröckelten Chromgrüne bei verhältnismäßig niedriger Temperatur (40° C.) dadurch, daß man die Atmosphäre im Trockenraum nach Möglichkeit trocken hält, also besonders für guten Abzug der sich

beim Austrocknen entwickelnden Wasserdämpfe sorgt. Anderseits soll auch die Zufuhr von Wärme eine regelmäßige sein, so daß nicht etwa die Temperatur bald über 40° C. steigt, bald darunter sinkt. Es ist daher ratsam, zum Austrocknen der Chromgrüne möglichst hohe und luftige Räume zu wählen und die Trockengestelle recht geräumig zu machen. Wenn halbwegs möglich, so vermeide man Dampfheizung für solche Trockenräume, da Luftheizung, wie bei den Bleichromaten, so auch hier, entschieden bessere Resultate gibt. Wenigstens sorge man strenge dafür, daß die Dichtungen der Dampfrohre und Rippenheizkörper stets gute sind und nicht etwa durch plötzliches „Blasen" direkter Dampf in den Raum gelangt. In einer gut funktionierenden Trockenkammer soll möglichst zerkleinertes, scharf abgepreßtes Chromgrün, je nach der Jahreszeit, binnen 12 bis 18 Stunden austrocknen. Man mache es sich auch zum Grundsatz, zum Trocknen der Chromgrüne immer ein und denselben Raum und zwar ausschließlich nur für diesen Zweck zu benützen und nicht die Trockenkammer auch noch mit anderen Farben zu überlasten, wodurch natürlich das Trocknen zum Schaden der Grüne nur verzögert würde. In neuerer Zeit benützt man zum raschen Austrocknen der Chromgrüne ähnliche Trockeneinrichtungen, wie sie schon beim Berlinerblau beschrieben worden sind. Die Ergebnisse damit werden vielseitig als äußerst günstig beurteilt.

Da es nicht möglich ist, die zahllosen im Handel befindlichen Chromgrünfärbungen vorrätig zu halten, und man anderseits niemals mit Sicherheit darauf rechnen kann, infolge der stetig vor sich gehenden Veränderlichkeit des Bleichromates eine verlangte Sorte gleich auf das erste Mal so zu treffen, wie sie gewünscht wird, ist es ratsam, sich ganz bestimmte Sorten, z. B. hell, mittel und dunkel, in je drei bis vier verschiedenen Preislagen (durch wechselnde Spatmengen) nach dem vorgehend beschriebenen Verfahren herzustellen, ohne sie jedoch zu pulverisieren. Durch Mischen dieser Rohstoffe in gewissen, vorher im kleinen ausprobierten Verhältnissen auf dem Kollergange ist man dann in der Lage, eventuell unter Zusatz von Blauspat und Chromgelb, jede gewünschte Sorte sowohl bezüglich der Färbung, als auch des Preises rasch und sicher herstellen zu können. Beim nassen Verfahren umgeschlagene, d. h. oliv gewordene Chromgrüne lassen sich in den meisten Fällen hierbei wieder verwerten. Die dem Muster entsprechenden Chromgrünmischungen werden nach dem Verlassen des Kollerganges auf Kugelmühlen mit selbsttätiger Siebvorrichtung oder auf Chasseuren gesichtet, oder direkt auf Schlagmühlen zu einem feinen Pulver vermahlen. Eine Bearbeitung des Chromgrüns, besonders der helleren Sorten, auf Mahlgängen ist immer eine gewagte Sache, da bei unachtsamer Beaufsichtigung durch das Heißlaufen der Steine stets eine Änderung des Tones stattfindet.

Eben weil die Herstellung eines schönen, allen Anforderungen

entsprechenden Chromgrüns nach dem nassen Verfahren mit so großen Schwierigkeiten verbunden ist, besteht dafür eine große Anzahl von Vorschriften, die meistens durch zum Teil recht umständliche Behandlung ein rasches Nachdunkeln des Chromgelbes verhindern sollen, infolge der zeitraubenden Umständlichkeit aber eher das Gegenteil herbeiführen. Es ist daher besser, nach einem möglichst einfachen Verfahren zu arbeiten, denn je einfacher dieses ist, um so geringer ist auch der Zeitverlust und um so sicherer ein gutes Gelingen. Stets aber erfordert das Verfahren ungeteilte Aufmerksamkeit, um unvorhergesehene Zufälle, welche ein befriedigendes Resultat in Frage stellen können, rechtzeitig zu verhindern, oder wenn dies schon nicht mehr möglich ist, deren schädliche Wirkung abzuschwächen.

Was die Seidengrüne betrifft, so werden diese im allgemeinen nach denselben Erwägungen hergestellt wie die Chromgrüne, nur läßt man hier an die Stelle des Schwerspates Blanc fixe treten. Käufliches Blanc fixe dazu zu verwenden ist aus dem Grunde nicht ratsam, weil sich nach dem Austrocknen der Grüne, die wohl ausschließlich in Hütchenform geliefert werden, selbst bei allerfeinster Verreibung des Trägers auf der Bruchfläche weiße Pünktchen von nicht angefärbtem Blanc fixe zeigen, wodurch die Ware natürlich minderwertig wird. Um diesen Übelstand zu umgehen, stellt man sich daher besser das Blanc fixe selbst dar, wobei man es in seiner feinsten Verteilung vor sich hat. Zu diesem Zwecke fällt man eine auf ca. 20° Bé verdünnte Chlorbaryumlösung mit verdünnter Schwefelsäure bei 35° C., wäscht den erhaltenen Niederschlag von Baryumsulfat mit kaltem reinem Wasser säurefrei und verfährt im übrigen, wie bei Chromgrün angegeben.

Bei den Seidengrünen ist sonderbarerweise die Gefahr des Nachdunkelns des darin enthaltenen Chromgelbes lange nicht so groß, wie bei den Chromgrünen, und man kann daher den Grünteig, bevor er in Hütchen ausgeschlagen wird, ohne Sorge über Nacht oder noch längere Zeit, besonders wenn er sich in der Presse befindet, stehen lassen, ohne daß sich erhebliche Veränderungen bemerklich machen.

Als Leim- und Ölfarben haben die Chromgrünsorten große Deckkraft, als Ölfarben sind sie gute Trockner und erscheinen dunkler und leuchtender als Wasserfarben.

Den Gehalt an Schwerspat ermittelt man, indem man die abgewogene Farbe einige Zeit unter öfterem Umschütteln mit Natronlauge behandelt, die Lösung dann abgießt, den Rückstand sodann unter Erwärmung mit Salzsäure warm auswäscht, mit Wasser nachbehandelt, trocknet, glüht und wägt.

Zinkgrün.

Die für den Außenanstrich in Öl, wegen ihres feurigen Tones sowohl als auch wegen ihrer Billigkeit, neben den Chromgrünen am

meisten bevorzugten grünen Farben sind die sogenannten Zinkgrüne. Sie sind Mischfarben aus Zinkgelb, Schwerspat und Berlinerblau, und ihre fabrikmäßige Darstellung geschieht analog derjenigen der Chromgrüne, nur daß der Charakter des an Stelle des Bleichromates hier in die Mischung eintretenden Zinkchromates eine der Zeit nach etwas längere mechanische Bearbeitung des Gemenges bedingt. Mit Hilfe von Zinkgelb und Berlinerblau ist man imstande, eine sehr reichhaltige Farbenskala an Grünfarben herzustellen, angefangen vom hellsten Papageigrün bis herab zum tiefsten Blaugrün, und alle diese Mischungen besitzen eine von den Chromgrünen durchaus verschiedene Färbung, denn während letztere infolge des zitrongelben Tones der dazu verwendeten Bleichromate eine mehr ins Olivgrüne neigende Tönung haben, die in Öl auch noch erheblich nachdunkelt, bleibt der reingrüne, an das Aussehen des Schweinfurtergrüns erinnernde Farbenton der Zinkgrüne infolge der Unveränderlichkeit des Zinkgelbs bestehen. Die Deckkraft der Zinkgrüne ist jedoch gegenüber derjenigen der Chromgrüne eine erheblich geringere.

Die Lichtechtheit der Zinkgrüne ist eine gute und jedenfalls, wie durch ausgedehnte Versuche erhärtet, eine wesentlich höhere als diejenige der Chromgrüne von gleicher Farbkraft. Diese auffallende Tatsache muß auf das Zinkgelb zurückgeführt werden, denn da zur Erzeugung der Zinkgrüne sowohl als auch der Chromgrüne ein und derselbe Farbstoff, das Berlinerblau, verwendet wird, eine chemische Vereinigung bei dem rein mechanischen Mischprozesse mit dem Zink- oder Bleichromat aber nicht stattfindet, so kann hier nur die größere Beständigkeit des Zinkgelbes gegenüber dem Bleichromat maßgebend sein. Der auffällige Unterschied in der Lichtbeständigkeit läßt sich übrigens schon erkennen, wenn die beiden Farben mit ungefähr gleichem Berlinerblaugehalt, in Pulverform nebeneinander auf Papier ausgebreitet, kurze Zeit belichtet werden. Während das Chromgrün nämlich verhältnismäßig sehr rasch eine gelblichere Färbung annimmt, zeigt das Zinkgrün, obgleich mit demselben Blau hergestellt, kaum eine Veränderung.

Noch augenscheinlicher ist der Unterschied in Ölfarbe, selbst dann, wenn man zum Vergleich ein helles Zinkgrün mit einem dunklen, also Berlinerblau reicherem Chromgrün gleichmäßig belichtet. Für dieses Verhalten hat eine genügende Erklärung bis jetzt nicht gegeben werden können.

Die Kalkechtheit der Zinkgrüne ist dagegen, ebenso wie diejenige der Chromgrüne, gleich Null.

Bei der Verwendung der Zinkgrüne als Ölfarbe kommt noch häufiger als bei den Chromgrünen der schon dort erwähnte, von einer fehlerhaften Darstellungsweise herrührende Übelstand des sogenannten „Ausblauens“ oder „Auslaufens“ vor, wodurch die Zinkgrünölanstriche schon in kleineren Flächen streifig und fleckig werden. Das Ausblauen macht sich dadurch bemerkbar, daß das dem Zink-

gelb zugemischte Berlinerblau im Aufstriche mit der Ölschicht an die Oberfläche geht und die gestrichene Fläche, die ja selten vollkommen eben ist, dadurch ein scheckiges Aussehen bekommt. Diese Erscheinung tritt immer dann ein, wenn das Zinkgelb infolge fehlerhafter Fabrikation spezifisch zu schwer ausfällt und damit im Firnisanstrich dem leichteren, in der Grünmischung äußerst fein verteilten Berlinerblau die Oberfläche freigibt.

Der Zinkgrünanstrich mit Firnis trocknet bei richtiger Grundierung sehr hart auf, konserviert Holz sehr gut und schützt Eisen erfolgreich vor Rost.

Die fabrikmäßige Herstellung der Zinkgrüne gestaltet sich infolge der größeren Beständigkeit des Zinkgelbes viel einfacher, als diejenige der Chromgrüne. Auch hier stehen zwei Wege zur Erzielung schöner Produkte offen, und zwar könnte man entweder das noch im Bottich befindliche Zinkgelb (s. S. 343) direkt mit dünn aufgeschlämmtem Berlinerblau anfärben, wie dies schon bei den Chromgrünen (s. S. 314) näher beschrieben wurde, oder man kann die Materialien: Zinkgelb, Berlinerblau und Schwerspat im trockenen Zustande auf einem Kollergange bearbeiten. Nach beiden Methoden erhält man gleich schöne Zinkgrüne. Ein Unterschied tritt nur insofern zu Tage, als das erste Verfahren allenfalls etwas mehr Zeit in Anspruch nimmt, als die trockene Vermahlung der Materialien.

Will man den ersten Weg einschlagen, so versetzt man zunächst das teigförmige Zinkgelb nach dem Auswaschen mit der je nach der gewünschten Preislage des Grüns festzustellenden Menge Schwerspats, fügt einen abgemessenen Anteil flüssigen Berlinerblaus hinzu und rührt so lange gut um, bis in der Mischung unangefärbter Schwerspat oder freies Zinkgelb nicht mehr erkannt werden kann. Alsdann füllt man zum Filtrieren auf, wobei man den Farbenteig im Filter von Zeit zu Zeit gründlich durcharbeitet. Wenn die Masse schließlich die Form eines recht steifen Breies angenommen hat, läßt man sie, behufs noch innigerer Mischung, entweder durch eine Konusmühle (Fig. 7) oder noch besser durch einen Naßgang (Fig. 8) laufen, wonach die reingrüne Farbe erst vollständig zum Vorschein kommt. Darauf preßt man die Farbe ab, schneidet in Stücke und trocknet bei 50° C. aus. Auf diese Weise stellt man sich etwa acht bis zehn verschiedene Zinkgrünsorten, heller und dunkler, mit größerem und geringerem Spatgehalt her, deren Preis man für jede einzelne Sorte genau bestimmt. Durch Mischen dieser einzelnen Rohfarben untereinander im trockenen Zustande, wenn nötig, auch noch unter Zusatz von Schwerspat, Zinkgelb und Berlinerblau, auf dem Kollergange ist man imstande, eine sehr mannigfaltige Farbenskala für Zinkgrüne herzustellen, die allen Preislagen entsprechen können. Dieses Verfahren liefert, wie schon bemerkt, sehr schöne Grüne, beansprucht jedoch viel Zeit und Räumlichkeit und besitzt außerdem noch den

Mangel, daß bei der Aufbewahrung der Rohstoffe oft Irrtümer unterlaufen können, wodurch auch erhebliche Verluste nicht ausgeschlossen sind. Aus diesen Gründen ist das zweite Verfahren dem ersten vorzuziehen, denn hier hat man es nur mit drei Rohstoffen, dem Zinkgelb, Schwerspat und Berlinerblau zu tun, die einen größeren Kalkulationsfehler kaum zulassen. Allerdings ist bei dieser Methode ein gut arbeitender und ziemlich schwerer Kollergang erste Bedingung.

Beim Mischen der trockenen Materialien arbeitet man zur Herstellung einer eigenen Mustersammlung nach einem bestimmten Systeme. Zuerst wird es sich dabei um die Gewinnung einer gewissen Anzahl chemisch reiner Zinkgrünsorten handeln. Diese werden erhalten, indem man Zinkgelb und Berlinerblau allein vermahlt, und zwar verwendet man zur Erzielung einer bestimmten Abstufung der Tönungen immer auf dieselbe Menge Zinkgelb steigende Berlinerblaumengen, so zwar, daß bei den ganz hellen Abtönungen eine Steigerung um je ½ kg, bei den mittleren um je 1 kg und bei den dunklen um je 2,5—5 kg Berlinerblau von Sorte zu Sorte stattfindet. Die nächste Serie stellt man sich durch weiteres Zumischen von Schwerspat, z. B. 10 % vom Gewichte des Zinkgelbs, die dritte 25 %, die vierte 50, 60 oder 75 %, die fünfte 125 % usw. dar, und erhält auf diese Weise eine so reichhaltige Auswahl, daß es wohl kaum eine Konkurrenzmarke gibt, die in Tönung und Preislage nicht einem seiner Glieder entspräche. Das Vermischen der Rohmaterialien auf dem Kollergange ist so lange durchzuführen, bis eine vollständig gleichmäßige Färbung erzielt wurde. Man erkennt dies dadurch, daß man von Zeit zu Zeit eine kleine Probe der Mischung herausnimmt und sie auf einem Stückchen weißem Papier in einem kräftigen Striche mit dem Hornspatel glattstreicht. Zeigen sich auf der Strichfläche noch Teilchen von Berlinerblau, die leicht mit bloßem Auge zu erkennen sind, so ist die Mahlung noch nicht beendet und muß so lange fortgesetzt werden, bis solche Partikelchen nicht mehr vorhanden sind. Beabsichtigt man jedoch, was wohl auch meistens geschieht, eine zweite Mahlung auf der Balance- oder Schlagmühle, so braucht man allerdings das Mischen auf dem Kollergange nicht so weit zu treiben, da ja auf jenen Mühlen die endgültige gründlichste Verreibung von Gelb und Blau doch vor sich geht. Bei der Vermahlung auf Balancemühlen hat man sehr darauf zu achten, daß sich die Steine nicht allzu heiß laufen, denn dadurch würde sich das Grün erhitzen und mißfarbig werden. Aus diesem Grunde werden die Schlagmühlen in diesem Falle den Mahlgängen vorgezogen.

Das Sichten der Zinkgrüne ist mit ziemlichen Schwierigkeiten verbunden, und besonders sind es die höheren, also die spatärmeren Sorten, welche die Maschen des Siebes in kurzer Zeit derartig verstopfen, daß schließlich die Arbeit ganz eingestellt werden muß. Es

ist daher eine gute Mahlung für ein mustergültiges Zinkgrün erste Bedingung.

Auch bei den Zinkgrünen ist man oft gezwungen, nach eingesandten Mustern zu arbeiten, da aber bei ihm eine so große Mannigfaltigkeit der Tonschattierungen, wie bei den Chromgrünen, nicht möglich ist, so trifft man bei einiger Übung viel leichter die verlangte Abstufung.

Während man zur Herstellung der Zinkgrüne nach dem nassen Verfahren dasselbe Berlinerblau wie bei den Chromgrünen verwenden kann, bedient man sich bei der trockenen Mischung besser einer dunklen Sorte von Milori, da dieses nicht nur schönere Färbung liefert, sondern sich auch infolge seiner weicheren Beschaffenheit viel rascher mit den übrigen Materialien (Schwerspat und Zinkgelb) verarbeitet, als das bei weitem sprödere trockene Berlinerblau. Durch die Verwendung des Miloris, das ungefähr die gleiche spezifische Schwere wie das Zinkgelb besitzt, ist auch die Gefahr des Ausblauens der damit hergestellten Zinkgrüne fast vollständig ausgeschlossen, vorausgesetzt, daß man mit einem fehlerfreien Zinkgelb arbeitet. Unter Umständen kann man sich beim Mischen auch des Blauspates, dessen Darstellung schon bei den Chromgrünen angegeben wurde, recht vorteilhaft bedienen, jedoch ist es unmöglich, durch Zinkgelb und Blauspat allein tadellose Zinkgrüne zu erzielen, denn diese besitzen mehr als alle anderen Sorten den Fehler, beim Aufstrich in Öl auszublauen.

Permanentgrün.

Die Darstellung der Permanentgrüne geschieht ausschließlich auf trockenem Wege und unterscheidet sich in der mechanischen Bearbeitung der Materialien in nichts von derjenigen der Zinkgrüne. Die hier in Betracht kommenden Rohmaterialien sind Guignetsgrün, Zinkgelb und Schwerspat. Einer Verwendung von Bleichromaten an Stelle des Zinkgelbes, ganz oder auch nur teilweise, begegnet man selten, da derartige Mischungen weder schöne, noch widerstandsfähige Farben liefern können, dagegen wird zuweilen Baryumchromat als Zusatz gewählt. Die ganz reinen oder nur sehr wenig Schwerspat enthaltenden Permanentgrüne zeigen, besonders in Öl, eine sehr feurige, dem Schweinfurtergrün nahekommende Färbung, doch besitzen sie im allgemeinen nur eine mittelmäßige Deckkraft. Der Umstand, daß das Guignetsgrün bei fortgesetzter Mahlung immer mehr an Farbkraft verliert, spielt natürlich auch bei seiner Bearbeitung zu Permanentgrünen eine maßgebende Rolle, denn wenn auch der feurige Ton der letzteren in Öl durch eine scharfe Mahlung nicht erheblich beeinflußt wird, so zeigen solche Grüne im trockenen Zustande immerhin ein wenig lebhaftes Aussehen, das durch einen Zusatz von Schwerspat natürlich noch unscheinbarer wird. Eine allzu scharfe Vermahlung der Permanentgrüne ist da-

her, falls ihr Aussehen auch trocken ein lebhaftes sein soll, immer gewagt, worauf hier besonders hingewiesen werden soll. Allerdings dienen die Permanentgrüne in den seltensten Fällen als Leimfarben zum Anstrich, als welche sie durch die noch um vieles lebhafteren grünen Farblacke leicht ersetzt werden können, jedoch bedingt ihre anderweitige Verwendung, z. B. in der Textilindustrie, im Tapetendruck usw., vielfach eine sehr feine Mahlung, die also doch nicht immer zu umgehen ist.

Da weder das Guignetsgrün noch das Zinkgelb besonders deckende Farben sind, so bilden ihre gepulverten Mischungen, gleichgültig in welchem Verhältnisse, stets sehr lockere Gemenge, die infolgedessen leicht zur Staubbildung neigen und damit ihre Weiterverarbeitung sehr erschweren. Um diesen Mangel zu beseitigen, setzt man der auf dem Kollergange befindlichen Mischung vorteilhaft irgendein passendes Feuchtungsmittel, Glyzerin, Mineralöl usw. zu, wodurch zugleich die Farbe ein ganz bedeutend lebhafteres Aussehen erhält. Der Zusatz der genannten Mittel darf in diesem Falle kaum als eine absichtliche Täuschung der Verbraucher angesehen werden, da er durch die Überführung der Farbe in eine Form, welche sonst unvermeidliche Verluste durch Verstauben usw. gänzlich ausschließt, nur Vorteile bringt.

Das Mischungsverhältnis der für die Permanentgrüne in Betracht kommenden Materialien ist dadurch schon ein viel enger begrenztes als bei den Zinkgrünen, als es sich hier vorwiegend nur um helle Tönungen handeln kann, und außerdem die Verwendung des aufhellenden Schwerspates bei der mäßigen Deckkraft des Guignetsgrüns und Zinkgelbes nur eine sehr beschränkte sein darf.

Aus diesem Grunde sind es auch nur einige wenige Sorten, welche gewöhnlich in den Farbenfabriken als Standmuster gehalten werden, und deren Zusammensetzung meistens nur nach drei Abstufungen: hell, mittel und dunkel, und in zwei Preislagen geschieht. Die folgende Zusammenstellung kann als Beispiel dienen:

	I. Sorte (rein)			II. Sorte		
	hell	mittel	dunkel	hell	mittel	dunkel
Guignetsgrün	40	60	80	40	50	60
Zinkgelb	60	40	20	50	40	30
Schwerspat	—	—	—	10	10	10

Diese Mischungsverhältnisse können natürlich nach Wunsch oder Geschmack verändert werden, doch wird man in der Praxis bald finden, daß bei den Permanentgrünen ein weiter Spielraum hierfür nicht gegeben ist, denn um rein grüne Färbungen zu erhalten, muß das Guignetsgrün infolge seiner geringen Deckfähigkeit in der Mischung stets vorherrschend sein, wodurch die Mannigfaltigkeit der Tonabstufung eine beschränkte werden muß.

Olivgrün.

In neuerer Zeit erfreuen sich die olivetonigen Grüne nicht nur für die Herstellung von Tapetenmustern, sondern auch für den Innen- und Außenanstrich in Leim und Öl einer solchen Beliebtheit, daß man beinahe von einer Modefarbe sprechen könnte. Die Mannigfaltigkeit der oliven Grünsorten ist, wenigstens im technischen Sinne, eine fast unbegrenzte, denn sie umfaßt alle grünstichigen Farbtöne, die, vom hellsten Gelblichgrün beginnend, durch Rot, Braun, Blau bis zum tiefsten Schwarz gehen, auf diese Weise eine Farbenskala bildend, wie sie in ihrer Reichhaltigkeit selbst nicht von den Bleichromaten erreicht wird.

Für die reineren Olivgrünsorten dient als Unterlage stets ein dunkles Chromgelb, das infolge seiner großen Deckfähigkeit mit anderen, weit weniger deckenden Farben gemischt, noch immer für die verschiedenen Anstriche brauchbare Produkte abgibt, selbst dann noch, wenn es in der Mischung einen unverhältnismäßig kleinen Bestandteil ausmacht.

Die reinsten Olivgrüntöne werden erhalten, wenn ein dunkles Bleichromat mit Berlinerblau gemischt wird. In dem Maße, wie das Chromgelb mehr einen basischen Charakter annimmt, verändern die daraus mit der gleichen Menge Berlinerblau erzielten Olivgrüne ihren Ton ins Rötliche, wodurch sie satter, dem Auge angenehmer erscheinen. Eine stets gleichbleibende Menge und Färbung des Chromgelbs in der Mischung vorausgesetzt, erhält man durch die stufenweise vorgenommene Verminderung der Berlinerblaumengen die hellen Schattierungen der Olivgrüne, während eine allmähliche Steigerung der Blaumenge unter denselben Bedingungen die dunkelolivgrünen Färbungen ergibt. Ist auf diese einfache Weise schon eine sehr reichhaltige Farbenskala erzielt, so wird diese natürlich noch weit mannigfaltiger, wenn auch das Bleichromat von Stufe zu Stufe seinen neutralen Charakter verliert und allmählich ganz in die basische Modifikation übergeht. Da mit der größten Berlinerblaumenge schließlich doch die äußerste Grenze der möglichen Olivgrüntönungen erreicht werden muß, so läßt sich eine neue Gruppe mit weit zahlreicheren Gliedern dadurch herstellen, daß dem Berlinerblau durch Zumischen bestimmter Mengen Schwarz ein neuer Charakter verliehen wird, der wiederum, je nach der bräunlichen oder bläulichen Färbung des Schwarz selbst soweit verändert werden kann, daß unzählige Abstufungen von olivgrünen Farbtönen entstehen. Treten zu den bis jetzt genannten Bestandteilen: Gelb, Blau und Schwarz der Olivgrünmischung noch Braun, Rot und Weiß in ihren verschiedenen Tonabstufungen, so läßt sich die Anzahl der olivgrünen Töne ganz außerordentlich steigern.

Zur Fabrikation der Olivgrüne für den Außen- und Innenanstrich kommen demnach außer dem bereits erwähnten Bleichromat

noch die verschiedenen Arten von schwarzen Farben, wie Schieferschwarz, Rebenschwarz, Elfenbeinschwarz, Ruß usw., sowie die braunen Erdfarben: Umbra roh und gebrannt, dunkler Ocker, Terra di Siena roh und gebrannt usw. in Betracht, während als weißes Verdünnungsmittel fast ausschließlich Schwerspat dient. Von den blauen Farben kommt meist nur das Berlinerblau, seltener Ultramarinblau zur Verwendung. Selbstverständlich können die von der Chromgrünfabrikation stammenden, umgeschlagenen Ansätze bei der Herstellung von Olivgrünmischungen mit als Unterlage verwendet werden, mitunter sogar auch mißlungene Zinkgrünsorten durch alle Farbenabstufungen.

Wegen ihrer großen Mannigfaltigkeit erfordert die Nachahmung von Olivgrünmustern eingehende Kenntnis der Farbenwirkung durch Zusammenmischen der obengenannten Mineral- und Erdfarben, also ausgeprägten Farbensinn und große Übung, andernfalls kann es leicht vorkommen, daß die genaue Nachstellung des betreffenden Musters Tage, ja Wochen in Anspruch nimmt, wenn nicht gerade ein günstiger Zufall die mühevolle Arbeit erleichtert.

Mangangrün.

Eine Anzahl von Manganverbindungen sind als grüne Farben bekannt und verwendbar, aber wenig oder fast gar nicht im Gebrauch. Kasseler- oder Rosenstiehlgrün wird durch Erhitzen eines Gemenges von Manganoxyd oder -nitrat mit Baryumnitrat gewonnen. Auch kann man ein Gemenge von Mangancarbonat, oder Braunstein (Mangansuperoxyd) mit Baryumsuperoxyd als Grundmasse nehmen. Das Erhitzen dieser Gemenge darf aber nicht bis zum Schmelzen getrieben werden.

Böttger trägt Braunstein und chlorsaures Kali in geschmolzenes Alkali ein, es entsteht chlorsaures Mangan, welches in Wasser sich mit grüner Farbe löst. Diese Lösung wird mit salpetersaurem Baryt gefällt, wobei mangansaures Baryum als violetter Niederschlag sich abscheidet. Dieser ausgewaschene und getrocknete Niederschlag wird mit Baryumhydroxyd gemischt und geglüht, wobei das hinterbliebene Produkt rein grüne Farbe annimmt. Dies wird mit Wasser gewaschen und dann weiter behandelt.

Clermont stellt Mangansulfür als grüne Farbe dar. Auch das reine Manganoxydul — erhalten durch Fällung von Mangansulfat mit Soda und Glühen — kann als grüne Farbe verwendet werden.

Rote Mineralfarben.

Obgleich eine nicht unbedeutende Anzahl rotgefärbter anorganischer Verbindungen, durch ihre Eigenschaften als Farben geeignet, zum Teil schon seit den ältesten Zeiten bekannt ist, kommen von diesen gegenwärtig doch nur noch drei in Betracht. Wir meinen die

Bleimennige, den Zinnober und das Chromrot. Während die beiden ersten schon seit vielen Jahrhunderten als Farbmittel dienen — der natürliche Zinnober war schon im frühen Altertume bekannt — erfolgt die Herstellung des Chromrots erst seit der Entdeckung des Chroms und der näheren Kenntnis seiner Verbindungen. Die übrigen roten Mineralfarben sind heute nur noch vereinzelt und in geringen Mengen auf dem Markte zu finden, haben also ein mehr wissenschaftliches Interesse und sollen deshalb in folgendem nur der Vollständigkeit halber kurz besprochen werden.

Von den oben angeführten wichtigsten roten Mineralfarben ist es vor allem die Bleimennige, die ihres billigen Herstellungspreises wegen eine sehr verbreitete Anwendung als Anstrichfarbe findet und demgemäß auch in sehr bedeutenden Mengen fabriziert wird. Ihre vielseitige Anwendung verdankt die Mennige jedoch weniger der Schönheit ihres Tones, als vielmehr ihrer Eigenschaft, mit Firnis eine ungemein harte und zähe Streichschicht zu bilden, die Eisen und Holz sehr nachhaltig konserviert. Gegenüber der Mennige ist der Verbrauch an Zinnober ein weitaus geringerer. Dies hat seinen Grund darin, daß der Zinnober als Quecksilberverbindung sehr hoch im Preise steht — er ist die teuerste Mineralfarbe überhaupt — und darum für den gewöhnlichen Anstrich gar nicht in Betracht kommen kann. Was das Chromrot anbelangt, so ist sein Verbrauch besonders in den letzten Jahrzehnten ganz bedeutend zurückgegangen, was sich leicht damit erklären läßt, daß diese Verbindung, abgesehen von ihrem verhältnismäßig ebenfalls sehr hohen Herstellungspreis, Eigenschaften besitzt, die für den allgemeinen Anstrich störend sind. Hier sind besonders die geringe Deckfähigkeit infolge seiner hauptsächlich in den dunklen Tönungen stark hervortretenden kristallinischen Form, und die Empfindlichkeit gegen äußere Einflüsse zu nennen,

Mehr als diese nachteiligen Eigenschaften haben jedoch die jüngeren und jüngsten Fortschritte in der Teerfarbenindustrie dazu beigetragen, den Verbrauch der roten Mineralfarben auf das gegenwärtige Maß herabzudrücken, denn die genannte Industrie bringt heute eine ganz bedeutende Anzahl roter organischer Farbstoffe in den Handel, mit deren Hilfe es meistens in sehr einfacher Weise gelingt, wenn auch nicht immer gerade höher zu bewertende, so doch mindestens gleichwertige Ersatzfarben, sowohl für Chromrot als ganz besonders auch für den teuren Zinnober herzustellen. Diese bei den Farblacken eingehender beschriebenen Farben sind nicht nur weit sicherer und billiger in ihrer Herstellungsweise, sondern sie zeichnen sich auch durch Licht- und Kalkbeständigkeit, Deckkraft und vor allem durch größere Lebhaftigkeit aus, ohne aber dabei besonders störende Eigenschaften für den Öl- oder Lackanstrich zu besitzen.

Wir können die roten Mineralfarben in folgende Gruppen einteilen:

a) Rote Bleifarben:

Mennige, auch Minium genannt; eine Oxydationsstufe des Bleies von der Formel Pb_3O_4 oder Pb_4O_5.

Chromrot, basisches Bleichromat, dem die chemische Formel $Pb_2(OH)_2CrO_4$ zukommt.

b) Rote Quecksilberfarben:

Zinnober, Schwefelquecksilber, HgS, eine Verbindung des Quecksilbers mit Schwefel.

Jodzinnober, Jodquecksilber, HgJ_2, Quecksilberjodid (Skarlett).

Quecksilberoxydulchromat, Hg_2CrO_4.

c) Rote Kupferfarben:

Ferrocyankupfer, Cu_2FeCy_6.

d) Rote Antimonfarben:

Antimonzinnober, Formel $Sb_6S_6O_3$, Antimonoxysulfuret.

e) Rote Kobaltfarben:

Kobaltrosa.

a) Rote Bleifarben.

Mennige (Minium, Red lead, Rosso saturno).

Plinius erwähnt die Mennige, die er Minium secundarium nennt, die Griechen nannten sie Sandarach.

Die Mennige kommt in zwei verschiedenen Sorten, die dunkelorange bis scharlachrot gefärbt sind, in den Handel. Die hellere und zugleich feinere Sorte führt den Handelsnamen Orangemennige (Mine orange, auch Goldsatinober, Mineralorange, Pariserrot, Saturnzinnober usw. genannt), während die durch eine ausgeprägte kristallinische Form dunkler erscheinende unter der Bezeichnung Kristallmennige oder rote Mennige (Mine rouge) auf den Markt gebracht wird. Die letztere Sorte ist minderwertiger als die Orangemennige und wird im Preise stets auch bedeutend niedriger gehalten, als diese.

Die Fabrikation der Mennige geschah früher fast ausschließlich in England, in den letzten Jahrzehnten nahm jedoch die Einfuhr nach Deutschland rapid ab, und heute werden nicht nur die großen Mengen dieser Farbe, welche allein schon der deutsche Verbrauch erfordert, in Deutschland selbst gewonnen, sondern auch das Ausland deckte bisher ein gut Teil seines Bedarfes mit deutschem Fabrikat. Die wichtigste Heimstätte der deutschen Mennigefabrikation ist das Mittelrheingebiet, vorzugsweise Köln, aber auch Sachsen und Bayern erzeugen eine bedeutende Menge dieser Farbe.

Die Mennige entsteht beim Erhitzen von Bleioxyd, PbO (Massicot) unter Luftzutritt. Ihrer Zusammensetzung nach ist sie als eine höhere Oxydationsstufe des Bleies aufzufassen, welche der empirischen Formel Pb_3O_4 entspricht. Nach ihrem charakteristischen Verhalten gegen Salpetersäure erscheint die Mennige als eine Verbindung von Bleisuperoxyd mit Bleioxyd, denn beim Behandeln mit dieser Säure geht sie nur teilweise in Bleinitrat über, während dunkelbraun gefärbtes Bleisuperoxyd, das nicht von der Säure gelöst wird, zurückbleibt. Erst bei anhaltendem Kochen mit überschüssiger Salpetersäure und unter Zusatz von Äthylalkohol wird auch das Superoxyd in Bleinitrat übergeführt, wobei Äthylaldehyd entsteht.

$$Pb_3O_4 = \underset{\text{Bleioxyd}}{2\,PbO}.\underset{\text{Bleisuperoxyd}}{PbO_2}$$

$$2\,PbO.PbO_2 + \underset{\text{Salpetersäure}}{4\,HNO_3} = \underset{\text{Bleinitrat}}{2\,Pb(NO_3)_2} + \underset{\text{Bleisuperoxyd}}{PbO_2} + 2\,H_2O$$

$$PbO_2 + 2\,HNO_3 + \underset{\text{Äthylalkohol}}{CH_3.CH_2(OH)} = Pb(NO_3)_2 + \underset{\text{Äthylaldehyd}}{CH_3COH} + 2\,H_2O$$

Das Verhalten des Alkohols bei dem Lösungsvorgange des Bleisuperoxyds mittels Salpetersäure kann analytisch benützt werden, um in der Mennige säurebeständige Beimischungen, wie Schwerspat, Ziegelmehl usw. zu erkennen.

Infolge der — theoretisch wenigstens — sehr einfachen Bildungsweise geschieht die fabrikmäßige Herstellung der Mennige im allgemeinen nach zwei wenig voneinander abweichenden Verfahren. Der Unterschied besteht nur in der Erzeugung des Bleioxydes aus verschiedenen Ausgangsmaterialien, als welche das metallische Blei und das basische Bleicarbonat (Bleiweiß) und in neuerer Zeit auch das Bleisulfat in Betracht kommen. Die Weiterverarbeitung des nach der einen oder anderen Methode gewonnenen Bleioxydes zu Mennige bleibt dann die gleiche, abgesehen von der verschiedenartigen Bauart der in Verwendung befindlichen Oxydationsöfen, die allenfalls eine Änderung der mechanischen Bearbeitung bedingen.

Demnach zerfällt die Fabrikation der Mennige in zwei gesonderte Verrichtungen:

1. Herstellung des Bleioxydes und
2. seine Überführung in die höhere Oxydationsstufe, entsprechend der Formel Pb_3O_4 oder Pb_4O_5.

Wie schon früher bemerkt, bestehen zwei Modifikationen von Bleioxyd, die, obgleich von derselben chemischen Zusammensetzung nach der Formel PbO, nicht nur eine verschiedene Färbung aufweisen, sondern in einzelnen Fällen auch ein abweichendes Verhalten zeigen können. Die eine Modifikation, von mehr rötlichem Aussehen, ist die uns schon bekannte Bleiglätte (auch Silberglätte genannt), während die andere, von mehr oder weniger hellgelblicher Färbung,

unter der Bezeichnung Massicot im Handel bekannt ist. Das Massicot fand, ehe man das Chromgelb kannte, eine ausgedehnte Anwendung als Anstrichfarbe und wurde ausschließlich durch Erhitzen des Bleiweißes gewonnen, das bei höherer Temperatur sein Hydratwasser und die an Bleioxyd gebundene Kohlensäure leicht abgibt, wobei das Massicot als zartes, blaßgelb gefärbtes Pulver zurückbleibt.

$$\underset{\text{Bleiweiß}}{2\,PbCO_3 . Pb(OH)_2} = \underset{\text{Massicot}}{3\,PbO} + \underset{\text{Kohlendioxyd}}{2\,CO_2} + H_2O$$

Heute erfolgt die Gewinnung des Massicots vorzugsweise durch Erhitzen von metallischem Blei auf einem Flammherd, wodurch sein Herstellungspreis gegenüber dem Bleiweißverfahren ein billigerer wird. Im geschmolzenen Zustande (bei Rotglut) bildet das Massicot eine glasartige Masse, das sogenannte Bleiglas. Die Bleiglätte wird bei dem Silberverhüttungsprozesse als Nebenprodukt erhalten (daher auch die Bezeichnung Silberglätte) und ist als geschmolzenes kristallinisches Bleioxyd anzusehen, das erst durch Vermahlen in die pulverartige Handelsform übergeführt werden muß. Die Bleiglätte ist zur Gewinnung der Mennige ungeeignet, da sie nicht weiter oxydiert werden kann. Die Begriffe Bleiglätte und Massicot bezeichnen also zwei streng voneinander zu unterscheidende Handelsprodukte, und es ist deshalb widersinnig, wenn in älteren Lehrbüchern oder in der Fachliteratur von „Bleiglätte“ als Ausgangsmaterial zur Herstellung der Mennige die Rede ist, worauf hier besonders hingewiesen sei.

Die Fabrikation der Mennige ist weniger schwierig, als gewöhnlich angenommen wird. Bei ungeteilter Aufmerksamkeit wird in den meisten Fällen ein günstiges Resultat um so sicherer zu erwarten sein, wenn man stets nur reine Bleisorten verwendet und den ersten Teil der Arbeit, die Gewinnung des Massicots, vorschriftsmäßig durchführt. Denn je reiner, weicher und vor allem feiner dieses erhalten wird, desto rascher und sicherer erfolgt auch die Bildung der Mennige in tadelloser Güte[1].

Die Oxydation des metallischen Bleies zu Massicot geschieht in besonders konstruierten Flammöfen, deren Form und Abmessungen von der Ausdehnung des betreffenden Betriebes abhängen. Alle die zahlreichen Bauweisen derartiger Öfen, die vorwiegend von England ausgingen, gipfeln naturgemäß in dem Bestreben, der Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs auf das geschmolzene Blei möglichst große Angriffsflächen zu bieten und dadurch den Oxydationsvorgang bei vollkommenster Erschöpfung des Bleies abzukürzen neben Verarbeitung größtmöglicher Metallmassen. Eben weil die Vereinigung dieser Bedingungen in einem einzigen Ofen erklärlicherweise schwierig ist, sind die Vorschläge,

[1] Farbe und Lack. 1913.

welche im Laufe der Zeit an die Öffentlichkeit drangen, ungemein vielseitig, so daß es schwer hält, das technisch Brauchbare davon herauszufinden. Die Bauart eines Ofens für die Gewinnung von Massicot, die infolge ihrer allgemeinen Verbreitung auch in deutschen Fabriken den Schluß auf befriedigende Leistungen im obigen Sinne zuläßt, sei in Fig. 65 a und b wiedergegeben, um den Leser über die technische Durchführung des Bleioxydationsvorganges so weit aufzuklären, daß er sich über den Wert anderer Bauarten ein ungefähres Urteil bilden kann.

Die Bemühungen, Öfen zu errichten, die sowohl zur Oxydation des metallischen Bleies, als auch zu der nachfolgenden Kalzination des Massicots zu Mennige dienen können, müssen allem Anscheine nach bisher als gescheitert angesehen werden, denn gegenwärtig benützt man auch in den größten Fabriken für jede dieser beiden Herstellungsweisen besonders eingerichtete Öfen.

Der zur Herstellung des Massicots aus metallischem Blei dienende Ofen gehört, wie schon bemerkt, zu den Flammöfen. Da er dazu bestimmt ist, eine große Menge flüssigen Bleies, das noch dazu durch anhaltendes Rühren in steter Bewegung zu halten ist, aufzunehmen, so muß seine Sohle entweder muldenförmig oder kastenartig ausgeführt werden. Die Gestalt der Sohle kann elliptisch oder rechteckig sein, doch scheint die letztere Form mehr Vorzüge zu besitzen, da sie in der Praxis häufiger zu finden ist. In den meisten Fällen ist die Sohle (auch Herd genannt) mit einem starken Gewölbe überdacht, das zur Vermeidung der Abkühlung durch die Außentemperatur, mit einem schlechten Wärmeleiter, Sand, Asche usw. bedeckt und dann durch gerades Mauerwerk abgeschlossen wird. Die Erhitzung wird von zwei Feuerstellen aus, die sich zu beiden Seiten der Sohle befinden, bewerkstelligt und zwar so, daß die Glut über die kastenartige Vertiefung, die das geschmolzene Blei enthält, hinweggleitend, die Oberfläche des Gewölbes möglichst nach allen Seiten hin bestreicht. Durch eine an der Vorderseite des Ofens angebrachte kurze Esse oder einen über dem Gewölbe befindlichen Kanal (Fuchs), der in den Hauptschornstein mündet, werden die Heizgase und die übrigen bei dem Oxydationsvorgange entstehenden Dämpfe und Gase ins Freie geführt. Die Heizstellen können sowohl mit Rosten versehen sein, als auch solcher entbehren. Letzterer Einrichtung begegnet man sogar häufiger, als der mit Rosten. Ein wesentlicher Unterschied in der Heizwirkung besteht jedenfalls zwischen beiden Einrichtungen nicht, wohl aber in der Form des Heizmaterials. Denn während für die Rostfeuerung auch feinkörnige Kohle dienen kann, muß bei der zweiten Feuerungsweise unbedingt grobe Stückkohle verwendet werden. Die Feuerungsstellen sind durch niedriges Mauerwerk, das nur so hoch zu halten ist, daß die Richtung der Flamme dadurch nicht gebrochen wird, gegen den Behälter abgeschlossen und ziehen sich in dieser kanalartigen Form

bis dicht an die hintere, das Gewölbe abschließende Wand des Ofens, gleichgültig, ob die Heizung mit oder ohne Rost bewerkstelligt wird. Der Behälter selbst ist in der Mitte gewöhnlich 30 cm tief, und seine Wände laufen gegen die Kanten der Ofensohle in eine schwach geneigte schiefe Ebene aus. Diese Anordnung ist sehr wichtig, und ihr Zweck wird später näher erklärt werden. Die Vorderwand des Ofens besitzt drei Türen, von denen die mittlere und größere die Arbeitsöffnung schließt, welche zur Beschickung und in manchen Fabriken auch zur Entleerung des Ofens dient, während die beiden kleineren rechts und links zu den Heizstellen führen. Die Zufuhr der zur Oxydation des Bleies nötigen atmosphärischen Luft wird auf höchst einfache Weise dadurch bewerkstelligt, daß die mittlere Tür an ihrem obersten Rande, der höher liegt als derjenige der beiden anderen Türen, entweder nicht vollkommen schließt, oder mit beweglichen Klappen oder Schiebern versehen ist. Letztere Anordnung ist deshalb vorzuziehen, weil sie eine bequeme Einstellung des Luftzuges gestattet. In dem freien Raume, der zwischen der Arbeitsöffnung und dem Behälter in gleicher Ebene mit der Sohle des Ofens liegt, ist eine (mittels Schieber oder nach unten sich öffnenden Türen) verschließbare viereckige Öffnung angebracht, durch welche das gewonnene rohe Massicot in untergestellte eiserne Behälter gezogen werden kann. Um bei dieser Verrichtung eine die Arbeiter belästigende Staubbildung zu vermeiden, wird der ganze Hohlraum unter der mittleren Tür, wo sich der Behälter befindet, ebenfalls durch eiserne Türen verschlossen. Da dem Massicot eine bedeutende spezifische Schwere eigen ist, so ist es bei den großen Massen, mit welchen man hier zu arbeiten hat, angebracht, die Behälter auf Rädern und Schienen zu bewegen, wie dies in der Zeichnung (Längsschnitt von Fig. 65a) angedeutet ist.

Die im vorstehenden beschriebenen Einrichtungen gelten im allgemeinen für alle zur Erzeugung des Massicots dienenden Öfen, und wenn irgendwelche Unterschiede bestehen, so beziehen sich diese nur auf Unwesentliches und Nebensächliches.

Die Arbeit mit einem solchen Ofen ist ziemlich einfach. Nachdem er so weit vorgeheizt wurde, daß eine der dunklen Rotglut ziemlich nahekommende Temperatur erreicht ist, beginnt man mit dem Eintragen des Metalles, was in den Zeiträumen, welche die einzelnen Barren zum Ausschmelzen gebrauchen, so lange wiederholt wird, bis der Behälter eine Metallmasse von 1000—1500 kg enthält. Die Bleibarren werden zu diesem Zwecke der Länge nach auf den schmalen Raum der Ofensohle, der zwischen der Feuerbrücke und der beginnenden schiefen Ebene des Behälterrandes liegt, geschoben und hier durch die Glut zum Schmelzen gebracht, wobei das flüssige Metall über die schiefe Ebene in den Kasten fließt. Sobald es die Menge der sich ansammelnden Schmelze zuläßt, beginnt man mit dem Umrühren, wobei in der Regel auch die Oxy-

dation ihren Anfang nimmt. Das sich hierbei bildende Massicot, welches infolge seines geringeren spezifischen Gewichts gegenüber dem metallischen Blei auf dessen Oberfläche schwimmt, wird, wenn es sich so weit vermehrt hat, mit der Rührkrücke auf denselben Raum, den vorher die Bleibarren einnahmen, geschoben und allmählich an dem vorher erwähnten niedrigen Mauerwerk der Feuerbrücke aufgehäuft. Bei dieser Arbeit ist es nicht zu vermeiden, daß auch metallisches Blei mit nach oben gelangt, das jedoch bei der herrschenden Glut in kurzer Zeit durch die lockere Massicotschicht sickert und wieder in das Bassin zurückfließt. Da auch bei diesem Vorgange eine Oxydation des Bleies stattfindet, so ist es sogar angebracht, den entstandenen Massicothaufen zu bei-

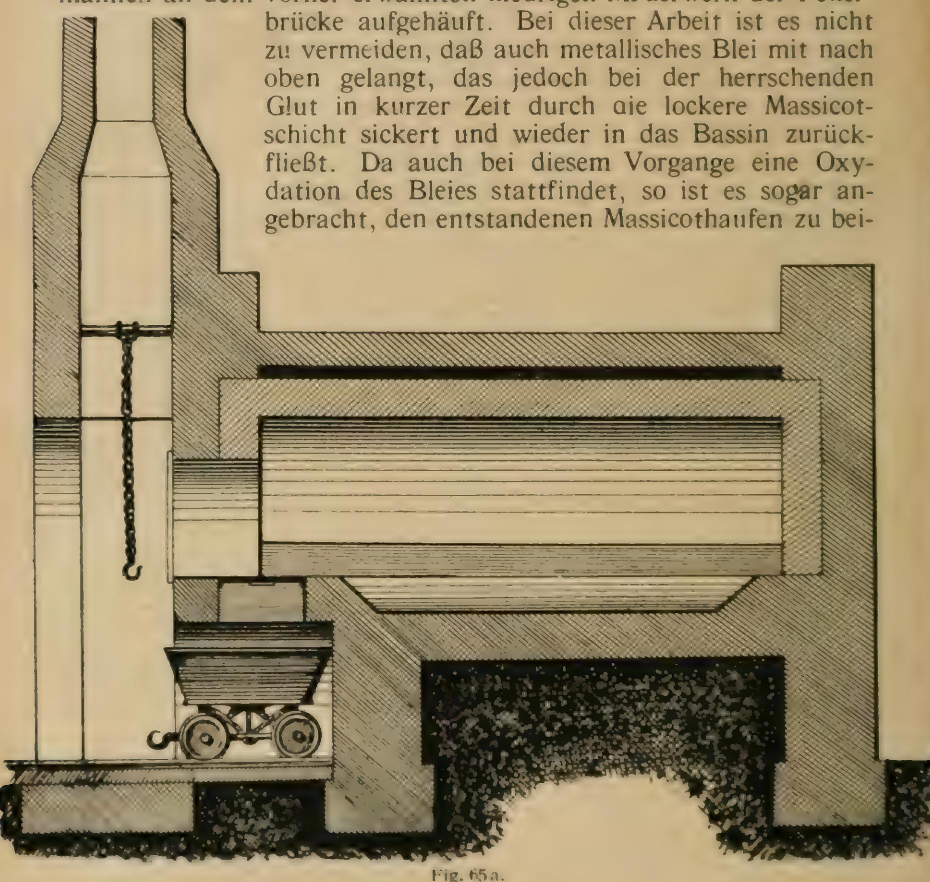


Fig. 65 a.

den Seiten des Behälters zeitweise mit flüssigem Blei zu bespritzen, was leicht durch einen Seitenstoß mit der Rührkrücke über die Oberfläche des Behälters hin geschieht.

Wenn nur noch ein geringer Teil unoxydierten Bleies vorhanden ist, stellt man das Rühren ein und wendet nun dem entstandenen Massicot seine ganze Aufmerksamkeit zu. Um ein gleichmäßiges, von möglichst wenig metallischem Blei durchsetztes Produkt zu erhalten, ist es nötig, daß es bei gesteigerter Temperatur von Zeit

zu Zeit gründlich umgearbeitet wird. Dadurch wird auch das eingeschlossene Blei teils noch oxydiert, teils fließt es in die Mulde zurück. Ist auf diese Weise eine annähernd vollkommene Trennung des Massicots von den metallischen Bleirückständen erzielt — ganz gelingt das nie — so kann die Verrichtung als beendet angesehen und das fertige Bleioxyd in der vorher schon beschriebenen Weise aus dem Ofen gezogen werden. Nach dessen vorheriger gründlicher Reinigung und Entleerung der in den Feuerungsstellen vorhandenen Asche und Schlacken kann man sofort einen neuen Ansatz machen.

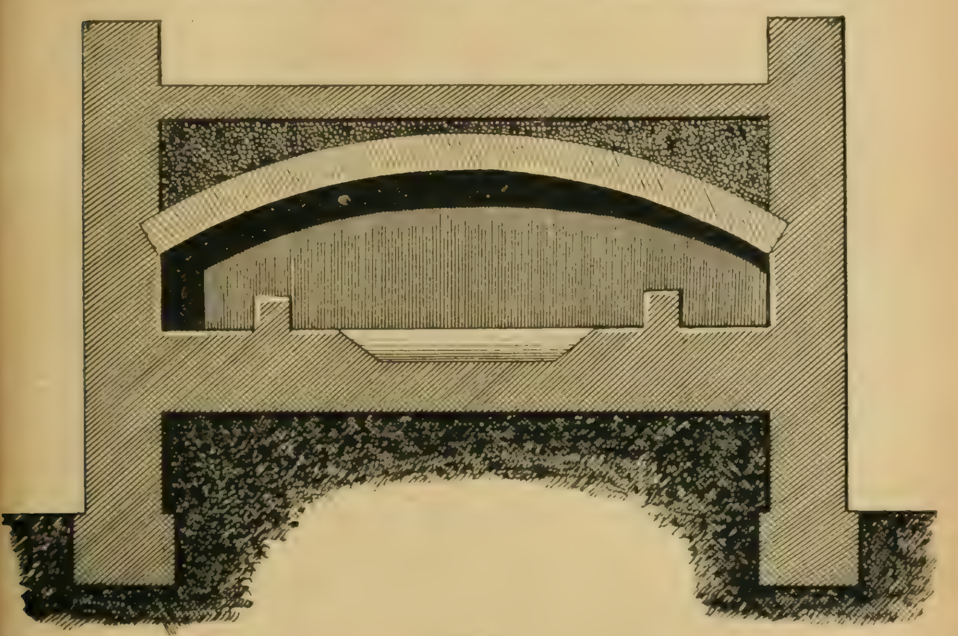


Fig. 65 b.

Wie aus dem eingangs erwähnten Verhalten des Massicots gegen hohe Temperaturen hervorgeht, darf bei seinem Bildungsverlaufe die Hitze dunkle Rotglut nicht überschreiten, auf welchen Umstand zur Erzielung günstiger Resultate besonderes Augenmerk zu richten ist. Man tut daher gut, während der ganzen Dauer des Oxydationsvorganges die Temperatur im Ofen unter Rotglut zu halten und erst bei der Bearbeitung des Massicots die Hitze bis zu dieser steigen zu lassen.

Die zum Umrühren des Bleies dienenden Krücken müssen natürlich von Eisen und von einer der Größe des Ofens entsprechenden Länge und Stärke sein. Da sie demnach in den meisten Fällen ein so bedeutendes Gewicht haben werden, daß sie ein einzelner Arbeiter schwerlich längere Zeit regieren kann, so ist an der Vorderwand des

Ofens an einem beweglichen Krane oder auch direkt in der Esse eine starke Kette mit einem Haken angebracht, in den der Stiel der Krücke zu liegen kommt. Dadurch wirkt diese wie ein Hebel und folgt ohne besondere Kraftanstrengung von seiten des Arbeiters jeder gewünschten Bewegung.

Die Oxydationsarbeit dauert, je nach der Menge des in Verwendung genommenen metallischen Bleies, 12—24 Stunden, doch ist es unmöglich, den ganzen Bleivorrat dabei zu oxydieren. Gewöhnlich bleibt ungefähr ein Sechstel unoxydiert im Ofen zurück. Dieser Rückstand wird bei der nächsten Schicht mit verarbeitet.

Das auf solche Weise erhaltene Bleioxyd bildet eine blaßgelb bis grünlichgelb gefärbte, meist wenig kompakte Masse und kann in diesem Zustande nicht ohne weiteres zu Mennige weiterverarbeitet werden, sondern muß vorher noch eine Schlämm- und Mahl-Behandlung durchmachen, die in erster Linie bezweckt, das Massicot von den letzten Resten der ihm beigemischten Bleirückstände zu befreien und es selbst in eine solche Form überzuführen, wie sie zur kürzesten Abwicklung des Mennigebildungsvorganges am geeignetsten erscheint. Dies ist natürlich die der denkbar feinsten Verteilung, von der nicht nur die lebhafte und feurige Färbung der entstehenden Mennige, sondern auch deren größtmögliche Deckkraft und andere hervorragende Eigenschaften abhängig sind.

Bei der großen spezifischen Schwere und lockeren Beschaffenheit des Massicotpulvers läßt sich das Mahlen und Schlämmen ohne Schwierigkeiten vereinigen. Die hierbei in Verwendung kommenden Apparate sind Naßgänge größeren Formats (Fig. 8), die mit Aufschütter und Schüttelvorrichtung (nach Art der Balancemühlen) versehen und mit einem für alle Naßmühlen gemeinsamen Sammelbehälter verbunden sind. Das aus dem Ofen kommende Massicot wird, in noch heißem Zustande, mit Wasser bespritzt, um einer übermäßigen Staubbildung bei seiner Verarbeitung vorzubeugen, und gelangt dann meist sofort zur Vermahlung.

Die Naßmühlen sind in der auf S. 41 beschriebenen Anordnung zu je vier Stück in einer Reihe nebeneinander aufgestellt und ihre Verbindung mit dem seitwärts befindlichen Sammelbehälter wird durch eine aus starken Brettern zusammengefügte Holzrinne, in welche sämtliche Mühlen ihren Inhalt entleeren, vermittelt. Der Sammelbehälter ist mit einem mechanischen Rührwerk versehen, das von derselben Transmissionswelle, wie die Naßgänge, angetrieben wird. Von diesem Behälter aus gelangt das aufgeschlämmte Massicot in einen großen Holzbottich, wo es sich, von allen Bleirückständen befreit, absetzt. Mit dieser Anordnung der Apparate wird bewirkt, daß man hier mit einem ununterbrochenen Wasserstrahl arbeiten kann, wodurch die Arbeit ungemein vereinfacht und beschleunigt wird. Der Schlämmvorgang wickelt sich in folgender Weise ab. Nachdem die Aufschütter sämtlicher Mühlen mit dem

rohen Massicot beschickt sind, setzt man die Steine in Bewegung, wobei man in jede Mühle einen dünnen Wasserstrahl einfließen läßt. Die Ausflußöffnungen der Zargen, die sämtlich in die oben erwähnte gemeinsame Rinne münden, bleiben geöffnet, so daß der dünne Massicotbrei nach dem Durchlaufen der Mühlsteine ununterbrochen abfließen kann. Schon in der Rinne setzen sich bedeutende Mengen des metallischen Bleies und gröbere Teilchen des Massicots ab, weshalb man von Zeit zu Zeit, um Stauungen zu vermeiden, auch in diese Rinne einen dünnen Wasserstrahl einlaufen läßt, der dann auch noch feinere Massicotteilchen aus den Rückständen ablöst und in den Behälter führt. Der letztere wird mehr flach als hoch gehalten, einmal, um seine tiefere Stellung gegenüber den Mühlen zu erleichtern, dann aber auch, um den Abfluß der feinen Massicotschlämmsel in den Absatzbottich zu beschleunigen. Im Sammelbassin bleiben die gröberen Bestandteile des Massicots und die metallischen Beimischungen zurück, während die feineren und feinsten Teilchen, durch das Rührwerk am Absetzen verhindert, durch eine Öffnung in der Wand des Behälters in den Absatzbottich gelangen. Dieser muß deshalb noch tiefer als der Sammelbehälter stehen. Wenn er vollgelaufen ist und ein zweiter Bottich nicht zur Verfügung steht, so muß natürlich die ganze Arbeit so lange unterbrochen werden, bis sich alles Massicot zu Boden gesetzt hat, was in der Regel nur sehr kurze Zeit beansprucht. Dann hebert man das überstehende klare Wasser ab und nimmt die Arbeit von neuem auf und so weiter, bis der ganze Vorrat an Rohmassicot aufgearbeitet ist. Die gesammelten Rückstände, gröberes Massicot und metallische Bleikörner, deren Menge bis zu 25 % vom Gewichte des rohen Massicots, bei gelungener Oxydationsarbeit aber auch nur 10—15 % betragen kann, werden getrocknet und nochmals oxydiert.

Das abgeschlämmte Massicot wird filtriert, getrocknet und in den meisten Fabriken nochmals auf Mahlgängen zu einem sehr feinen Pulver trocken vermahlen, ehe es zum Weiterverarbeiten gelangt.

Der vorstehend beschriebene Schlämmprozeß läßt sich natürlich auch in anderer Weise und mit anders angeordneten Apparaten durchführen, und tatsächlich sind besonders in England in fast jeder Fabrik andere Einrichtungen dazu im Gebrauch.

Da erfahrungsgemäß ein schönes Mennigeprodukt nicht erhalten wird, wenn es direkt mit der Flamme in Berührung kommt, so hat sich für den Mennigebrand allmählich eine Art Muffelöfen eingebürgert, deren Anwendung zuerst von Mercier empfohlen wurde. Wir geben einen solchen Ofen nach neuerer Bauart in Fig. 66a u. b (Längs- und Querschnitt) wieder. Er besteht der Hauptsache nach aus einer geräumigen Muffel A, die von zwei Feuerungsstellen BB aus geheizt wird. Die Sohle der Muffel ist aus gefalzten großen Schamotteplatten so zusammengefügt, daß jede Unebenheit vermieden ist. Unter der Sohle, genau in deren Mitte,

durchzieht hinreichend starkes Mauerwerk M von vorn nach hinten den ganzen Ofen, das auf diese Weise eine Stütze für die Herdplatten bildet und zugleich den unteren Hohlraum in zwei gleichbemessene Kanäle CC′ teilt, die als Fortsetzung der Heizstellen anzusehen sind. Die durch diese Kanäle geführte Glut erhitzt demnach die Muffelsohle ihrer ganzen Ausdehnung nach. In manchen Fabriken ist die massive Mauer M zur besseren Ausnützung der Wärme durch drei bis vier Pfeiler ersetzt, die in gleichen Abständen, je nachdem es die Größe der Herdplatten erfordert, errichtet werden. Die Decke der Muffel wird durch ein 12—14 cm dickes Gewölbe gebildet, das seine

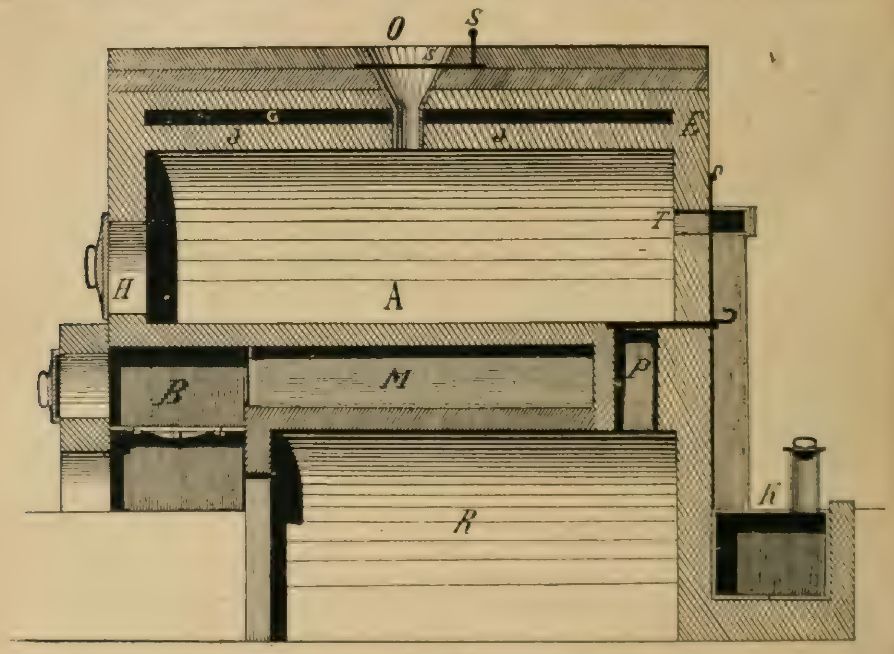


Fig. 66 a.

Stütze in den etwas stärker gehaltenen Seitenwänden DD findet. Auch diese Wände, früher massiv aus Ziegelsteinen ausgeführt, werden heute meistens aus starken aufrechtstehenden Schamotteplatten zusammengefügt, wobei alsdann das Gewölbe der Muffel in das massive äußere Mauerwerk E des Ofens einsetzt. Dadurch gewinnt der ganze innere Ausbau des letzteren eine weit sicherere, weniger Reparaturen bedürftige Fassung, als dies nach der älteren Bauart der Fall war. Zur rascheren Abwicklung des Kalzinationsvorganges ist es erforderlich, daß auch die Seitenwände und die Decke der Muffel von der Glut bestrichen werden, weshalb zwischen den Seitenplatten der Muffel und dem äußeren Mauerwerk des Ofens

kanalartige Zwischenräume gelassen werden, die mit den Feuerungskanälen C und C' in Verbindung stehen und die Heizgase durch die Öffnungen FF' in die Hohlräume GG zwischen der Muffeldecke J und dem Außenmauerwerk E führen. Von hier aus gelangen dann die Gase direkt in eine zum Ofen gehörige, etwa 12—15 m hohe Esse, oder sie werden durch einen Fuchs in den Hauptschornstein geleitet. Wie ersichtlich, gleicht der Mennigeofen seiner inneren Anordnung nach fast vollkommen den Muffelöfen zum Ultramarinblaubrand, oder den Retortenöfen für Guignetsgrün, nur daß er weit größere Abmessungen aufweist und deshalb eine viel solidere Bauart verlangt.

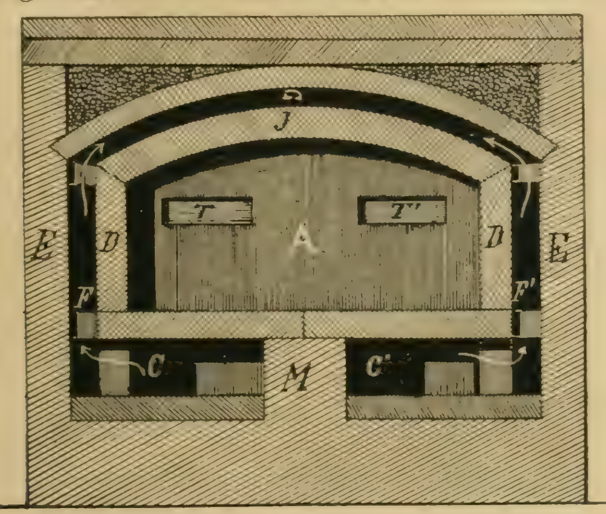


Fig. 66 b.

Die Beschickung und Entleerung des Mennigeofens geschieht entweder durch die Arbeitsöffnung H allein, oder es sind für jede der beiden Verrichtungen, mit Rücksicht auf die raschere Bewältigung großer Massen, besondere Vorrichtungen, wie in der Zeichnung angedeutet, vorhanden. Zur bequemeren Beschickung der Muffel mit Massicot dient die in der Decke J angebrachte, auf der Oberfläche des Ofens trichterförmig ausmündende Öffnung O, die, während sich der Ofen in Tätigkeit befindet, mittels der Schieber SS geschlossen werden kann. Wenn die Muffel beschickt werden soll, wird das Massicot in kleinen eisernen Wagen (mit Kippvorrichtung) auf Schienen bis zur Öffnung O geführt und dort entleert. Sobald es auf der Sohle der Muffel angelangt ist, breitet es ein Arbeiter mittels einer eisernen Krücke durch die Arbeitsöffnung H zu einer 2—3 cm dicken Lage gleichmäßig aus. — Die Entleerung des Ofens geschieht in ähnlicher Weise, durch die gerade oder ebenfalls trichterförmig angeordnete Öffnung P, indem nach Beendigung des Oxydations-

vorganges die fertige Mennige nach P hingeschoben und von einem in dem Raume R befindlichen Wagen aufgefangen wird. Dieser befördert sie dann auf Schienen in die zur Weiterbearbeitung dienenden Räume. Die Öffnung P kann durch Einsetzen einer gußeisernen Platte geschlossen werden.

Die Zufuhr der atmosphärischen Luft, die auch hier als Oxydationsmittel dient, wird durch die beiden schmalen Öffnungen TT' in der Rückenwand der Muffel vermittelt, so zwar, daß der Zug stets von vorn nach hinten stattfinden muß. Zu diesem Zwecke sind entweder in den Türen der Arbeitsöffnungen HH bewegliche Schieber angebracht, die um ein geringes tiefer liegen als die beiden Stopfer TT' oder man läßt in der Vorderwand der Muffel seitwärts von den Arbeitsöffnungen und in gleicher Höhe mit ihrer Basis, mäßig große, durch Klappen oder Schieber verschließbare runde oder quadratische Öffnungen NN' frei, durch die dann die Luftzufuhr stattfindet. Die letztere Anordnung ist besonders dann zu empfehlen, wenn die Arbeitsöffnungen HH nicht mit Türen ausgestattet sind, sondern bei der Durchführung der Oxydation mit losem Mauerwerk geschlossen werden. — Bei dem mitunter in der Muffel herrschenden sehr starken Zug ist es nicht zu vermeiden, daß gewisse Mengen des feinpulverigen Massicots mit durch die Stopfer TT' gerissen werden und so verloren gehen können. Um diese staubförmigen Anteile wieder zu sammeln, sind die Stopfer TT' durch ein rundes oder viereckiges Blechrohr mit dem Kasten K verbunden, der ebenfalls aus starkem Eisenblech hergestellt werden kann und nahe der hinteren Muffelwand so tief in die Erde eingelassen ist, daß eine vollkommene Ablagerung des mitgerissenen Massicots erfolgen muß. Selbstverständlich ist der Deckel des Kastens mit einer Öffnung, oder noch besser mit einem genügend weiten Rohransatze zu versehen, der mittels einer Kappe nach Bedarf geschlossen werden kann. Auch die Stopfer TT' sind gewöhnlich mit verstellbaren Schiebern ausgestattet, doch ist dies nicht unbedingt erforderlich, weil sich ja der Zug allein schon durch die geeignete Stellung der Schieber in den Arbeitstüren oder den Klappen in den Seitenöffnungen NN' hinreichend wirksam regeln läßt.

Die Arbeit mit diesem Mennigeofen gestaltet sich in einfachster Weise wie folgt. Nachdem die Muffel auf die erforderliche Temperatur, die, wie schon bemerkt, etwas unter dunkler Rotglut liegen muß, gebracht wurde, kann ihre Beschickung mit Massicot vorgenommen werden.

Wenn eine Partie, durch den Trichter geschüttet, auf der Sohle der Muffeln angelangt ist, so breitet sie der Arbeiter zu einer gleichmäßigen Schicht über den ganzen Muffelherd aus, und achtet sorgfältig darauf, daß keine Knollenbildung des Massicots stattfindet. Diese tritt leicht durch ein Zusammensintern des Bleioxydes namentlich dann ein, wenn die Temperatur in der Muffel zu hoch gestiegen war und ist deshalb zu vermeiden, weil naturlich auch die ent-

stehende Mennige knollig ausfallen und ein nachheriges Sichten bedingen würde. Abgesehen von unnötiger Verteuerung verliert das Kalzinationsprodukt aber dadurch auch ganz erheblich an Lebhaftigkeit, wird also minderwertig. Bei unachtsamer Arbeit kann die Knollenbildung der Mennige unter Umständen so weit gehen, daß ein nachträgliches Vermahlen erforderlich wird, worunter ihr Aussehen noch mehr leidet, als durch das Sichten. Aus dem Gesagten geht hervor, daß der Einhaltung einer geeigneten Temperatur, bei der Beschickung der Muffel, nicht genug Aufmerksamkeit zugewendet werden kann.

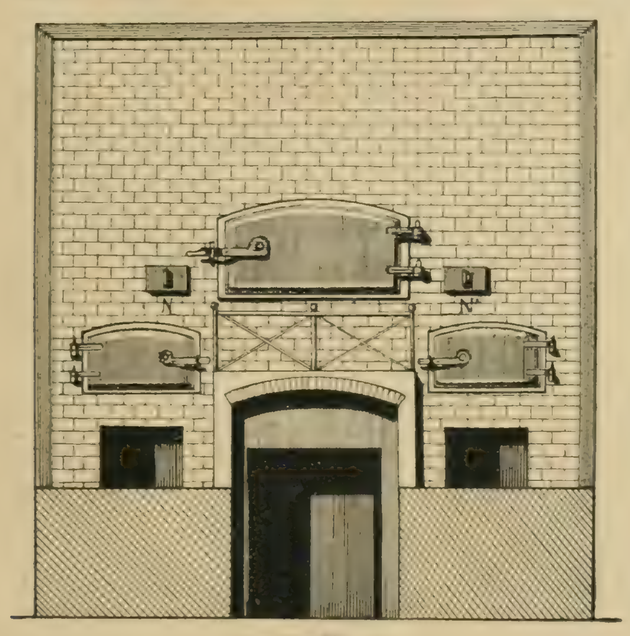


Fig. 66c.

Glaubt man die Beschickung aufs sorgfältigste durchgeführt zu haben, so werden die Arbeitsöffnungen HH, sowie der Beschickungstrichter O geschlossen und sofort der nötige Luftzug hergestellt, wobei man nur darauf zu achten hat, daß durch allzu starken Zug veranlaßter größerer Verlust an Massicot vermieden werde. Hat man durch die passende Einstellung der Schieber und Klappen die richtige Zugstärke erreicht, so ist gewöhnlich während des ganzen Arbeitsverlaufes eine Veränderung nicht mehr nötig, es sei denn, daß durch Unachtsamkeit entstandene zu hohe Temperatur solche veranlaßt, denn in solchen Fällen müssen zur möglichst raschen Abkühlung der Muffel alle zur Ventilation dienenden Schieber und Klappen geöffnet werden. Aus diesem Grunde ist es auch am vorteilhaftesten, die

Arbeitsöffnungen HH nicht mit losem Mauerwerk, sondern mit kräftigen, schnell zu öffnenden Eisentüren zu schließen.

Die Mennigebildung geht erfahrungsgemäß bei ganz bestimmten Temperaturgraden vor sich, wobei eine größere Luftzufuhr ohne Einwirkung ist. Man schadet also bei einer lebhafteren Belüftung dem Bildungsvorgange in keinem Falle, sondern hat im Gegenteil damit ein Mittel in der Hand, bei verständiger Heizung die Temperatur in der Muffel auf der geeigneten Höhe zu erhalten.

Unter allen Umständen nachteilig wirkt jedoch eine ungenügende Luftzufuhr, denn abgesehen davon, daß diese wegen Mangel an dem zur Oxydation nötigen Sauerstoff, den ganzen Arbeitsverlauf verzögert, kann sie auch die Gefahr einer Überhitzung der Muffel und damit der oben erwähnten höchst fatalen Knollenbildung im Gefolge haben.

Die Dauer der Kalzination richtet sich des weiteren vorzugsweise auch nach der Reinheit und dem Feinheitsgrade des verwendeten Massicots. Wurde vorsichtig gearbeitet und wirkte der Ofen tadellos, entsprach außerdem das Massicot allen Anforderungen bezüglich der Reinheit und Feinheit, so ist die Kalzination, unabhängig von der Ausdehnung der Muffel, in der Regel in 12—15 Stunden beendet, anderenfalls kann sie jedoch auch 20—25 Stunden Zeit in Anspruch nehmen. Übrigens scheint die Kalzinationsdauer, wenn alle übrigen Bedingungen erfüllt sind, auf die Schönheit des Produktes ohne wesentlichen Einfluß zu sein, denn rasch entstandene Mennige fällt gewöhnlich nicht weniger lebhaft aus als die langsam erzeugte. Eine Beschleunigung der Oxydation kann unter anderem auch durch Anwendung von erhitzter Luft erzielt werden.

Die Oxydation kann als vollendet angesehen werden, wenn sich an einigen aus dem Ofen herausgenommenen Proben eine weitere Zunahme der Farbtiefe der Mennige nicht mehr feststellen läßt. Ist dies der Fall, so schreitet man sofort zur Entleerung der Muffel.

Wenn alle Verrichtungen vorschriftsmäßig durchgeführt wurden, und vor allem ein fehlerfreies Massicot dabei zur Verwendung kam, so darf die gewonnene Mennige nach dem Erkalten eine weitere Bearbeitung nicht mehr beanspruchen, sondern muß ein sowohl im Korne, als auch in der Färbung ganz gleichartiges Pulver darstellen, das sofort zum Versand gelangen kann. Weist das erhaltene Produkt die genannten Eigenschaften nicht auf und ist es im besonderen von knollenartiger Beschaffenheit, oder hat es sich auch nur in einzelnen Partien leicht zusammengeballt, so ist ein Sichten des ganzen Ansatzes erforderlich, was so vorzunehmen ist, daß die Kristallbildung der Mennige möglichst geschont und doch noch ein gleichmäßig gefärbtes, feuriges und weiches Handelsprodukt erzielt wird. Die Sichtarbeit gestaltet sich demnach ziemlich schwierig und erfordert ganz besondere Sorgfalt bei Auswahl der Maschinen. Erfahrungsgemäß

bewähren sich große Kugelmühlen mit ununterbrochener Siebvorrichtung am besten, weil diese, dank der großen spezifischen Schwere der Mennige, die Sichtarbeit bei nicht allzu mißratenem Produkt in befriedigender Weise meist schon ohne Inanspruchnahme der Kugeln verrichten. Infolge der drehenden Bewegung dieser Maschinen werden die Mennigeknollen oder -ballen in kurzer Zeit durch ihr eigenes Gewicht zerdrückt, ohne daß die Kristallform darunter leidet. Bei mindestens 40—50 Umdrehungen in der Minute wird die Stoßwirkung der Knollen aufeinander und damit deren Verteilung rasch bewirkt.

Die auf die vorstehend beschriebene Weise, mit metallischem Blei als Ausgangsmaterial erhaltene Mennige führt die Bezeichnung Kristallmennige und findet in dieser Form vor der viel feineren und lebhafteren sogenannten Orangemennige die weitaus größere Verwendung, wobei ihr billigerer Herstellungspreis allein ausschlaggebend ist. Sie dient vorwiegend zum Ölanstrich für Eisenteile, Rohre, Maschinen, Kessel usw., ferner für Holzteile, die dauernd der Feuchtigkeit ausgesetzt sind, wie Bottiche, Fässer, Lagerbehälter usw. Die Eigenschaft der Mennige, mit Leinöl rasch und ungemein festantrocknende Anstriche zu liefern, macht sie zu den genannten Zwecken besonders geeignet. Eine allgemein bekannte Anwendung findet die Kristallmennige in Form eines Kittes als Dichtungsmaterial bei Verschraubungen von Dampf- und Wasserleitungsrohren, Flanschen, Hähnen usw.

Die Orangemennige (Pariserrot, Saturnrot, Sandix) wird ausschließlich durch Kalzinieren von pulverförmigem Bleiweiß gewonnen. Wie schon erwähnt, zerfällt dieses bei höherer Temperatur in Bleioxyd (Massicot), Kohlendioxyd und Wasser, welche letztere im gasförmigen Zustande entweichen. Das zurückbleibende Massicot wird dann in derselben Weise, wie das direkt aus dem metallischen Blei erhaltene, weiter zu Mennige oxydiert. Infolge der größeren Reinheit des Bleiweißes ist auch das daraus entstehende Massicot von tadelloser Beschaffenheit, braucht also vor seiner Weiterverarbeitung zu Mennige keiner Verfeinerungsbehandlung unterzogen zu werden. Aus diesem Grunde läßt sich auch die Darstellung der Orangemennige in einer einzigen, in allem übrigen genau wie bei der Kristallmennige zu leitenden Verrichtung direkt aus dem Bleiweiß vornehmen, wobei auch der beschriebene Mennigeofen (Fig. 66) Verwendung findet.

Wegen des Auftretens größerer Mengen von Kohlensäure und Wasserdämpfen im Verlaufe der Zersetzung des Bleiweißes erfährt dieser Ofen, sofern seine Ventilationsvorrichtungen zur Entfernung der gasförmigen Zersetzungsprodukte nicht ausreichen sollten, dahin eine Abänderung, daß die Muffel A durch ein weites, mit Zugregulierungsvorrichtung versehenes Rohr aus starkem Eisenblech direkt mit dem Schornstein verbunden wird. Kohlensäure und

Wasserdampf entweichen auf diesem Wege ohne erwähnenswerte Abkühlung des Ofens ins Freie.

Da die Reinheit der Färbung des zur Fabrikation der Orangemennige dienenden Bleiweißes nur geringen oder gar keinen Einfluß auf die Lebhaftigkeit des entstehenden Produktes zu haben scheint, so verwenden die meisten Fabriken nur solche Bleiweißsorten, die bei ihrer Erzeugung zu mißfarbig ausfielen, um als weiße Farbe Absatz finden zu können. Für das Aussehen der erzielten Mennige ist es ganz ohne Belang, ob das dabei in Verwendung genommene Bleiweiß nach dem holländischen, deutschen oder französischen Verfahren erzeugt wurde. Auch neutrales Bleicarbonat, $PbCO_3$, gibt günstige Resultate, wenn es mit Natronsalpeter der Rotglühhitze ausgesetzt wird (s. u.). Die Heizung der Mennigeöfen geschieht mit Holz, Steinkohle oder neuerdings auch mit Gasfeuerung. Larrouy hat einen Apparat angegeben, der durch überhitzten Dampf auf die Oxydationstemperatur gebracht wird.

Von den übrigen anorganischen Bleisalzen kommt infolge seines meist niedrigen Handelspreises nur noch das technische Bleisulfat zur Mennigefabrikation in Betracht, jedoch ist der Verlauf der Umsetzung kein so glatter, wie beim Bleiweiß, weshalb die Umständlichkeit des Verfahrens, selbst dann, wenn der Preis des Bleisulfates niedriger als der des Bleiweißes stehen sollte, in den meisten Fällen den scheinbaren Vorteil wieder ausgleicht. Dieser Umstand mag hauptsächlich mit die Ursache sein, daß die Fabrikation der Mennige aus Bleisulfat auch heute noch wenig verbreitet ist, trotzdem wollen wir des Interesses halber den Vorgang im folgenden kurz behandeln.

Das technische Bleisulfat kommt ausschließlich in Form einer mehr oder weniger steifen Paste in den Handel und führt stets größere Mengen von Verunreinigungen, wie Essigsäure, Tonerdesulfat und -hydrat, Sand usw. mit sich, weshalb es vor seiner Verwendung zur Mennigeherstellung erst entsprechend gereinigt werden muß. Die beiden erstgenannten Beimischungen lassen sich durch Auswaschen mit Wasser leicht entfernen, während die mechanischen Verunreinigungen, Sand, Holzteilchen usw., zum größten Teile wenigstens, dadurch beseitigt werden können, daß man den dünnflüssigen Bleisulfatteig durch ein feines Seidensieb gibt. Das beigemischte Tonerdehydrat, dessen Menge 2 % und mehr betragen kann, läßt sich dagegen auf diese Weise nicht entfernen und muß mit Rücksicht auf den Kostenpunkt übersehen werden. Das gereinigte Bleisulfat wird getrocknet und zu einem feinen Pulver vermahlen.

Die Überführung des Bleisulfates in Mennige geht unter Zuhilfenahme von kohlensaurem Natron (Soda) und Natronsalpeter vor sich, und zwar in der Weise, daß durch Umsetzung von Carbonat und Sulfat, Natriumsulfat und Bleicarbonat entstehen, welches letztere durch den Salpeter unter Entweichen von Kohlendioxyd

zu Mennige, Pb_3O_4, oxydiert wird. Die Umsetzung, welche bei annähernd dunkler Rotglut stattfindet, kann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:

$$\underset{\text{Bleisulfat}}{6\,PbSO_4} + \underset{\text{Soda}}{6\,Na_2CO_3} = \underset{\text{Bleicarbonat}}{6\,PbCO_3} + \underset{\text{Natriumsulfat}}{6\,Na_2SO_4}$$

$$\underset{\text{Bleicarbonat}}{6\,PbCO_3} + \underset{\text{Natronsalpeter}}{2\,NaNO_3} = \underset{\text{Mennige}}{2\,Pb_3O_4} + \underset{\text{Kohlendioxyd}}{6\,CO_2} + \underset{\text{Natriumnitrit}}{2\,NaNO_2}$$

Zur Durchführung müßte man demnach auf 110 Teile trockenen Bleisulfates 39 Teile Soda kalziniert und 8,5 Teile Natronsalpeter verwenden, doch zeigt die Erfahrung, daß ein Überschuß des letzteren Salzes weitaus günstigere Resultate ergibt. Die nach dem Glühen erhaltene Schmelze besteht, wie aus obigen Gleichungen ersichtlich ist, aus einem Gemische von Mennige, Natriumsulfat und salpetrigsaurem Natrium (Nitrit), neben wechselnden Mengen unzersetzten Salpeters. Die drei letztgenannten Salze werden durch Auslaugen der Schmelze mit heißem Wasser entfernt, die ausgewaschene Mennige filtriert und getrocknet. Sie bildet ein tieforangerotes, zartes Pulver von großer Lebhaftigkeit und Deckkraft. Leider ist das Verfahren nur dann lohnend, wenn Gelegenheit vorhanden ist, die erhaltenen Laugen auf ihre Bestandteile verarbeiten zu können, was jedoch in den meisten Farbenfabriken ausgeschlossen sein dürfte.

Man erhält eine sehr schöne und feine Orangemennige aus Bleisulfat, wenn man dieses nach sorgfältigem Auswaschen mit der äquivalenten Menge Soda bis zur völligen Umsetzung zu Bleicarbonat kocht, das entstandene Natriumsulfat durch Auswaschen entfernt und das getrocknete und feinpulverisierte Bleicarbonat im Muffelflammofen unter Zusatz von 1—1½ % Natronsalpeter unter häufigeren Umstechen der Glühmasse durch 5—8 Stunden glüht.

Brown und Nees haben die Ursachen der Verschiedenheit von Kristall- und Orangemennige studiert. Nach ihnen tritt die Mennige kristallinisch und amorph auf und ist diese Form vom Ausgangsmaterial abhängig. Das spezifische Gewicht schwankt zwischen 8,32 und 9,16 und hängt vom Ausgangsmaterial, der Bildungswärme, Erhitzungsdauer ab und wird auch durch den Feinheitsgrad beeinflußt.

Mennige dient wesentlich als Ölfarbe und bildet als solche einen sehr harten und haltbaren Schutzanstrich auf Eisen und Stahl; als Wasserfarbe wird Mennige nur selten verwendet.

Untersuchungsmethoden finden sich: Lunge, Untersuchungen Bd. II. Frühling, Z. ang. Ch. 1889. Forestier, das. 1898.

Mit Eosin gefärbte Mennige kommt als Antizinnober, Zinnoberimitation, Carminette rötlich und bläulich in den Handel; Zinnoberimitation ist Mennige, die mit Rose bengale und Cochenillescharlach gefärbt wurde, und unter Granatrot versteht man

Mennige, die mit Ponceau, Croceinscharlach oder anderen roten Azofarbstoffen gefärbt ist. Durch Behandeln mit Wasser und Alkohol kann die Anwesenheit dieser Teerfarbstoffe nachgewiesen werden. Vgl. auch Milbauer: Physikalisch-chemische Studien über Mennige. Chem. Ztg. 1912, S. 1431.

Chromrot.

Schon gelegentlich der Abhandlung über die Bildung des Chromoranges wurde die Entstehung des Chromrotes, das als das höchst basische Bleichromat aufgefaßt werden muß, kurz berührt. Unter Zuhilfenahme der auf S. 363 angegebenen Gleichungen, die uns jede denkbare Zusammensetzung des basischen Bleiacetates und damit die möglichen Bildungen der basischen Bleichromate vor Augen führten, läßt sich nunmehr, wenn für die Bleioxydmenge im basischen Bleiacetat der Wert n = 1 gesetzt wird, die Entstehung des Chromrotes wie folgt erklären:

$$Pb(C_2H_3O_2)_2 . PbO + K_2CrO_4 + H_2O$$

Basisches Bleiacetat — Kaliummonochromat

$$= Pb_2(OH)_2CrO_4 + 2\ KC_2H_3O_2$$

Chromrot — Kaliumacetat

„Wenn wir zur technischen Gewinnung des Chromrotes nach der vorstehenden Gleichung verfahren wollten, so müßten wir das basische Bleiacetat entweder durch eine gesättigte Lösung von Silberglätte in Essigsäure oder mittels Auflösen von Silberglätte in neutralem Bleiacetat (im Verhältnis 59 : 100) herstellen und diese Lösung in der Siedehitze mit der berechneten Menge Kaliummonochromat fällen, ein Verfahren, das allerdings im großen durchführbar ist, aber weder billig genannt werden kann, noch besonders lebhaftes Chromrot liefert. Dasselbe ist der Fall, wenn wir andere basische Bleisalze, welche durch Umsetzung des neutralen Bleiacetats mit Ätzalkalien gewonnen werden, und denen ebenfalls die Fähigkeit zukommt, mit Kaliummonochromat basisches Bleichromat zu bilden, benützen wollten, denn hier wie dort würde der vollständige Verlust der Essigsäure eine wesentliche Verteuerung des Verfahrens bedingen. Folgende Gleichung wird dies bestätigen:

1. $2\ Pb(C_2H_3O_2)_2 + 4\ NaOH = 2\ Pb(OH)_2 + 4\ NaC_2H_3O_2$

   Neutrales Bleiacetat — Ätznatron — Bleihydrat — Natriumacetat

2. $2\ Pb(OH)_2 + K_2CrO_4 = Pb_2(OH)_2CrO_4 + 2\ KOH$

   Chromrot — Ätzkali

Hier geht also sämtliche Essigsäure in Form von essigsaurem Natrium, das sich neben dem als schwerem Niederschlag ausgeschiedenen Chromrot in Lösung befindet, ohne weiteres verloren.

Viel vorteilhafter gestaltet sich jedoch die technische Gewinnung des Chromrots, wenn an Stelle des teuren Bleiacetats das durch seinen hohen Gehalt an Bleioxyd ausgezeichnete basische Blei-

carbonat (Bleiweiß) als Ausgangsmaterial genommen wird. Bei der Behandlung des basischen Bleicarbonats mit neutralem Kaliumchromat in der Siedehitze wird es vollständig in das intensiv rotgefärbte basische Bleichromat übergeführt, und zwar findet die Umsetzung wahrscheinlich in der Weise statt, daß zunächst 2 Mol. des basischen Carbonats durch das Monochromat unter Bildung von 4 Mol. neutralem Bleichromat in 4 Mol. Kaliumcarbonat und 2 Mol. Bleihydrat gespalten werden, dann im Verein mit je 1 Mol. Kaliumcarbonat und Wasser das gebildete neutrale Bleichromat in basisches überführen, wobei Kohlendioxyd frei wird. Das entstandene basische Bleichromat geht als schwerer Niederschlag zu Boden, während die überschüssige Flüssigkeit 3 Mol. Kaliumcarbonat und 1 Mol. Kaliummonochromat, das dem neutralen Bleichromat entzogen wurde, enthält, nach der folgenden Gleichung:

1. $2\,[2\,PbCO_3.Pb(OH)_2]$ (Bleiweiß) $+ \; 4\,K_2CrO_4$
$= 4\,PbCrO_4$ (neutr. Bleichromat) $+ \; 2\,Pb(OH)_2$ (Bleihydrat) $+ \; 4\,K_2CO_3$ (Kaliumcarbonat)

2. $4\,PbCrO_4 + 2\,Pb(OH)_2 + K_2CO_3 + H_2O$
$= 3\,Pb_2(OH)_2CrO_4$ (Chromrot) $+ \; K_2CrO_4 + CO_2$

Daß sich der Vorgang tatsächlich in der geschilderten Weise abwickelt, kann leicht an der wechselnden Färbung, welche das Gemisch von Bleiweiß und Kaliummonochromat von Anfang an bis zur endgültigen Bildung des Chromrotes durchmacht, beobachtet werden. Die anfänglich hellgelbe Färbung des neutralen Bleichromates geht bei der herrschenden hohen Temperatur sehr rasch in die dunklere des Chromoranges und schließlich in die charakteristisch rote des reinen basischen Bleichromates über.

Ziehen wir noch das basische Chlorblei, dessen Darstellung auf S. 352 eingehender beschrieben wurde, in Betracht, so stehen für die technische Gewinnung des Chromrotes demnach folgende Wege zur Verfügung:

a) Fällung des zweifach basischen Bleiacetates mit Kaliummonochromat.

b) Zersetzung des neutralen Bleiacetats mittels kaustischer Alkalien und Behandeln des erhaltenen Bleihydrates mit Kaliummonochromat.

c) Umsetzung des basischen Bleicarbonates mit Kaliummonochromat.

d) Behandeln des infolge seiner Herstellung stark alkalihaltigen basischen Chlorbleies mit Kaliumbichromat oder Kaliummonochromat.

e) Digerieren des neutralen oder teilweise basischen Bleichromates (Chromorange) mit Ätzalkalien. (Indirektes Verfahren.)

Trotzdem die unter a, b und e genannten Methoden gegenwärtig technisch wertlos geworden sind, wollen wir sie nach der eingehenderen Besprechung der unter c und d angeführten Darstellungsweisen doch einer kurzen Betrachtung unterziehen, da in der Praxis immerhin der Fall eintreten kann, sich der einen oder anderen Methode bedienen zu müssen.

Vorher erscheint es jedoch angebracht, mit einigen für alle Verfahren geltenden Regeln bekannt zu machen, ohne deren Beobachtung die Erzielung günstiger Resultate ausgeschlossen ist.

Von wichtiger Bedeutung für das Aussehen des Chromrotes ist in erster Linie die Größe der Flüssigkeitsmenge, in welcher seine Darstellung vorgenommen wird, denn als ausgeprägt kristallinischer Körper fällt das Chromrot um so heller aus, je geringer diese Flüssigkeitsmenge ist und umgekehrt. Bei der Erzielung einer bestimmten Färbung, die einzig und allein durch die Feinheit der Kristallform bedingt wird, ist daher stets mit der gleichen Wassermenge zu arbeiten, in welcher die Bildung der Kriställchen in der gewünschten Größe vor sich geht. Hierbei ist natürlich auch die durch den sich verdichtenden Dampf bewirkte Vergrößerung der Flüssigkeitsmenge zu berücksichtigen.

Da eine häufige Unterbrechung des Kristallisationsvorganges die Ausbildung der Kriställchen stört, so ist ferner bei der Fabrikation des Chromrotes jedes überflüssige Umrühren zu vermeiden. Ein zeitweiliges Durchmischen der Masse ist nur dann geboten, wenn sie sich an einzelnen Stellen etwa so fest absetzt, daß ein Auflockern nötig erscheint. Im übrigen bewirkt der während der ganzen Dauer des Fabrikationsganges in die Flüssigkeit einströmende Dampf eine hinlängliche Bewegung, die außerdem noch durch entsprechende Einstellung des Dampfventils nach Wunsch geregelt werden kann. Wegen dieser sich hier bietenden doppelten Ausnützung der Dampfkraft ist es jedoch nicht gleichgültig, wie die Dampfzuleitung angeordnet wird. Am unzweckmäßigsten würde natürlich eine solche Einrichtung sein, bei welcher der Dampf von oben aus in den Arbeitsbottich geführt wird, denn dadurch wäre selbst dann, wenn das Dampfrohr in der Mitte des Bottichbodens ausmündet, nicht zu vermeiden, daß sich an seiner Peripherie ein beträchtlicher Teil der spezifisch sehr schweren Materialien und Niederschläge fest ablagert und somit einer vollkommenen Umsetzung entgeht. Die Reaktionsgefäße sind also so zu gestalten, daß die Zuleitung des Dampfes in der Mitte des Bodens von unten aus geschehen kann, woraus sich die konische Form der Gefäße schon von selbst als die geeignetste ergibt. Die aufwärts gerichtete Strömung des Dampfes hat dabei die stetig wallende Bewegung der Flüssigkeit zur Folge, während die konische Form des Bodens eine vorzeitige Ablagerung der Niederschläge unmöglich macht.

Eine weitere Bedingung zur Erreichung befriedigender Resultate

ist die Vornahme der Umsetzungen in der Siedehitze, nur bei dieser Temperatur geht eine vollständige Bildung des Chromrotes vor sich. Niedrigere Temperaturen ergeben stets ein sehr feinkörniges und darum wenig feuriges, dem dunklen Chromorange nahekommendes Produkt. Dasselbe ist der Fall, wenn die zur Verwendung kommenden festen Materialien, Bleiweiß, Chromorange usw. nicht fein genug verteilt sind, weshalb sie vorher geschlämmt oder noch besser in frisch gefälltem Zustande zur Umsetzung gelangen müssen.

Darstellung des Chromrotes aus Bleiweiß.

Dieses infolge seiner Einfachheit und Zuverlässigkeit gegenwärtig wohl am meisten angewendete Verfahren läßt sich im kleinen — zwecks Vorversuchen — wie folgt durchführen. In einer Reibschale wird eine bestimmte Menge teigförmigen Bleiweißes, welche 49 g trockener Ware entspricht, mit 200 ccm Wasser höchst fein verrieben und die ziemlich dünnflüssige Masse in eine sprudelnd kochende, 500 ccm haltende Lösung von neutralem chromsaurem Kali ohne Umrühren rasch eingegossen. Die Kaliummonochromatflüssigkeit bereitet man sich durch Auflösen von 14 g Kaliumbichromat in 500 ccm Wasser und Neutralisieren mittels 13,5 g kristallisierter (sulfatfreier) Soda. Nach dem Eintragen des Bleiweißes läßt man das Gemisch so lange wallend kochen, bis es eine tief violette Färbung angenommen hat, die etwa nach 8—10 Minuten eintritt. Dann hebt man das Gefäß vom Feuer, läßt den entstandenen Niederschlag zu Boden gehen, was sehr rasch geschieht, gießt die überstehende, gelb gefärbte Flüssigkeit ab und wäscht in rascher Folge 2—3mal mit kochendem Wasser aus. Das so erhaltene Produkt, das noch immer ein sehr trübes Aussehen zeigt, kann in dieser Form keine Verwendung als Farbe finden, sondern muß erst durch eine nachträgliche Behandlung (Avivieren) mit verdünnter Schwefelsäure in das eigentliche Chromrot übergeführt werden. Hierzu bedient man sich am besten einer Säure, welche durch Vermischen von 1 Teil konzentrierter Schwefelsäure (spezifisches Gewicht 1,8426) mit 100 Teilen Wasser erhalten wurde, und zwar benötigt man davon zum Avivieren gewöhnlich 4 % vom Gewichte des erhaltenen trockenen Chromrotes. Die Säure wird in der angegebenen Menge dem bereits erkalteten Niederschlage langsam und unter stetem Umrühren zugesetzt, worauf bei gelindem Aufbrausen der Masse die tiefe rote Färbung sofort eintritt. Damit bei einem zu reichlichen Säurezusatze die Reaktion nicht etwa bis zur Bildung von neutralem Bleichromat fortschreite, kann man nach Erzielung der höchsten Farbtiefe des Chromrotes die überschüssige Säure vorsichtig mit einer verdünnten Sodalösung abstumpfen. Danach wäscht man einige Male bis zur neutralen Reaktion der Waschwasser aus. Das entstandene, nunmehr sehr lebhaft dunkelrot gefärbte Produkt besteht aus einem Gemenge von basischem Bleichromat mit kaum

nennenswerten Mengen Bleisulfat, das die Färbung des Rotes nicht weiter beeinflußt. Die Ausbeute kommt ungefähr dem Gewichte des aufgewendeten trockenen Bleiweißes gleich.

Genau in derselben Weise findet die Durchführung der Umsetzung im großen statt. Das Gefäß, dessen man sich hier zur Darstellung des Kaliummonochromates sowohl, als auch des Chromrotes selbst bedient, besteht aus 2 Teilen (s. Fig. 67), dem Zylinder C und dem Konus B, welche beide in der Linie AD wasserdicht miteinander

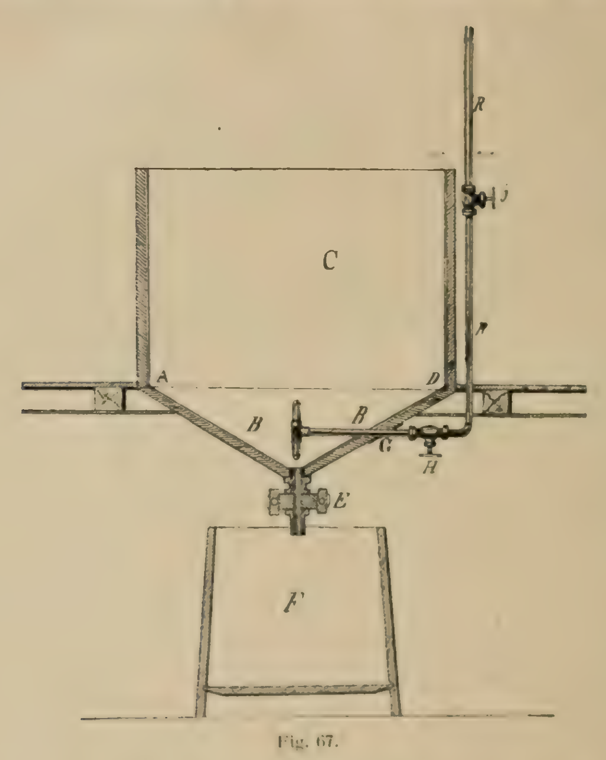


Fig. 67.

verbunden sind. Der Apparat wird aus starkem, galvanisch verzinktem Eisenblech hergestellt und zu seiner besseren Haltbarkeit mit einer Holzbekleidung, die wie bei den Bottichen mit Eisenreifen zusammengehalten wird, versehen. An der Spitze des Konus ist ein Hahn E angebracht, vermittels dessen das nach der Umsetzung erhaltene Produkt in den dicht darunter stehenden gewöhnlichen Bottich F abgelassen wird, um hier ausgewaschen und schließlich mit verdünnter Schwefelsäure behandelt zu werden. Bei G mundet das Dampfrohr R ein, das den Dampf in das Gefaß leitet, dessen Strom durch das Ventil H eingestellt wird. Das Ventil J dient zur

sofortigen Abstellung des Dampfes, wenn die Flüssigkeit im Apparat infolge allzu heftiger Reaktion überschäumen sollte.

Der Apparat soll etwa 2600—3000 Liter fassen und seine Aufstellung eine derartige sein, daß alle Hantierungen schnell und sicher durchgeführt werden können.

Zur Darstellung von dunklem Chromrot verfährt man nun folgendermaßen. Nachdem man 1000 Liter Wasser in dem Apparat durch Einleiten von Dampf zum Sieden erhitzt hat, trägt man 28 kg Kaliumbichromat ein und neutralisiert dieses, wenn es sich gelöst hat, vorsichtig mit 27 kg kristallisierter Soda, die man direkt in fester Form und in möglichst kleinen Mengen zugibt, um ein etwa durch zu lebhafte Entwicklung der Kohlensäure hervorgerufenes Überschäumen zu verhüten. Die beendigte Neutralisation erkennt man leicht daran, daß der Flüssigkeit keine Blasen mehr entsteigen. Man leitet nun wieder Dampf, den man während der beschriebenen Umsetzung abgestellt hatte, ein, zuerst vorsichtig, dann allmählich immer stärker, und erhitzt schließlich so lange, bis der letzte Rest von Kohlensäure verjagt ist. Wenn die Flüssigkeit wieder auf den Siedepunkt gekommen ist und sich in lebhaft wallender Bewegung befindet, gießt man das dünnbreiige Bleiweiß (98 kg trocken berechnet), das vorher mit 250 Liter Wasser durch einen Naßgang gelaufen sein muß, wenn möglich, mit einem Male in die sprudelnde Chromatlösung, worauf sich die Umsetzung durch das sofortige Auftreten der orangeroten Färbung des basischen Bleicarbonates bemerkbar macht. An diesem allmählichen Wechsel der Färbung erkennt man bei einiger Übung das Fortschreiten und den endlichen Abschluß des Fabrikationsvorganges. Bestimmte Regeln lassen sich hier jedoch nicht geben, da es immerhin auch auf unvorhergesehene Zufälligkeiten ankommt und zwar, ob die Zuleitung des Dampfes immer die gleiche war, ob die Zugabe des Bleiweißes auf einmal oder in verschiedenen Anteilen geschah, ob dadurch eine nicht allzu große Abkühlung der ganzen Flüssigkeit eintrat usw. Wenn alles richtig vor sich gegangen ist, so läßt sich das Ende der Umsetzung durch die tiefdunkelrote bis violette Färbung, welche die Masse allmählich angenommen hat, erkennen, und man kann, sobald dieser Zustand eingetreten ist, das Zersetzungsprodukt ohne weiteres in den Bottich F ablassen. Sollten während des Bildungsverlaufes Unregelmäßigkeiten vorgekommen sein, so wird die dunkelrote und noch weniger die violette Färbung selbst nach stundenlangem Kochen niemals eintreten und das entstandene Chromrot wird dann immer einen sehr hellen Farbton zeigen.

Da das Ablassen der Umsetzungsprodukte eine besondere Geschicklichkeit und Erfahrung erfordert, so sollte man damit nur einen zuverlässigen Arbeiter betrauen, denn infolge der großen spezifischen Schwere des Chromrotes setzt es sich sehr rasch und sehr fest an der Spitze des Konus ab, so daß der Hahn E leicht dadurch ver-

stopft wird. Ist dieser Fall einmal eingetreten, so hat man die größte Mühe, mittels eines starken Drahtes die Ausflußöffnung des Hahnes wieder frei zu machen, damit das Chromrot abfließen kann. Das Öffnen des Hahnes hat zweckmäßig schon dann zu geschehen, wenn die ersten Anteile des Chromrotes in der Spitze des Konus sich abzulagern beginnen.

Der Bottich F, der das heiße Chromrot aufnimmt, ist schon vorher zur Hälfte mit kochendem Wasser zu füllen, um so die erste Aussüßung, die sehr rasch geschehen soll, ohne weiteres vornehmen zu können. Der Bottich braucht keineswegs groß zu sein, oder gar die Maße des Umsetzungsapparates zu besitzen, denn die Menge des Chromrotes ist verhältnismäßig nur gering, und ein unnötiger Zufluß der Mutterlauge läßt sich dadurch beschränken, daß man den Hahn E sofort schließt, wenn die helle Flüssigkeit zum Vorschein kommt. Wählt man aber trotzdem den Inhalt des Bottichs gleich anfangs größer, so erspart man sich dadurch die Arbeit eines zweimaligen Waschens des Chromrotes vor dem Avivieren. Bei dieser Behandlung ist zu beachten, daß das Verdünnungsverhältnis der Schwefelsäure genau eingehalten wird, in welchem Falle auch weiter keine besonders bemerkenswerte Vorsicht Platz zu greifen braucht.

Statt der Schwefelsäure läßt sich zum Avivieren auch Salpetersäure, nicht aber Salzsäure verwenden.

Nach dem Avivieren wäscht man mit heißem Wasser nochmals gut aus, verteilt das Chromrot auf mit Leinen überspannte Horden und trocknet sie in geheizten Trockenräumen oder im Freien.

Die über dem Chromrote befindliche gelblich gefärbte, klare Flüssigkeit enthält noch Kaliummonochromat und kann zur Darstellung geringerer Sorten von Chromgelb verwendet werden.

Zur Herstellung anders gefärbter Chromrotsorten bleibt das angegebene Gewichtsverhältnis der Rohmaterialien stets dasselbe und nur die Flüssigkeitsmengen wechseln derartig, daß sie sich zur Erzielung heller Töne entsprechend vermindern, zu sehr dunklen (bis violetten) dagegen vergrößern.

Darstellung des Chromrotes mit basischem Chlorblei.

Auf S. 352 wurde gelegentlich der Verwendung des basischen Chlorbleies zur Herstellung von Chromgelben bemerkt, daß die dabei auftretende Bildung von freiem Ätznatron die direkte Verwendung der erhaltenen Mischung zur Gewinnung von basischen Bleichromaten zuläßt, eine Möglichkeit, von welcher man gegenwärtig in vielen Fabriken zur Herstellung ebenfalls sehr feuriger Chromrote Gebrauch macht. Man kann hierbei sowohl das Kaliumbichromat als auch das Monochromat verwenden, welches letztere jedoch bessere Resultate ergibt. Die dabei stattfindenden chemischen Umsetzungen lassen sich durch folgende Gleichungen veranschaulichen:

1. Mit Kaliummonochromat, K_2CrO_4:

$$PbCl_2Pb(OH)_2 + K_2CrO_4 = Pb_2(OH)_2CrO_4 + 2\,KCl$$

basisches Chlorblei — Chromrot — Chlorkalium

2. Mit Kaliumbichromat, $K_2Cr_2O_7$:

$$2\,[PbCl_2Pb(OH)_2] + 2\,NaOH + K_2Cr_2O_7 = 2\,Pb_2(OH)_2CrO_4 + 2\,NaCl + H_2O.$$

Bei dem letzteren Vorgange wird durch das gegenwärtige Ätznatron das Kaliumbichromat in ein Gemenge von Kalium-Natriummonochromat übergeführt, das dann in derselben Weise auf das basische Chlorblei wirkt wie in Gleichung 1 das Kaliummonochromat allein.

Die technische Durchführung des Verfahrens geschieht am einfachsten wie folgt. Das Gemenge von basischem Chlorblei und Ätznatron wird in die kochende Kaliummonochromatlösung, deren Gehalt an festem Salze vorher genau zu berechnen ist, eingetragen, und die Erhitzung des Gemisches so lange fortgesetzt, bis die vollständige Bildung des Chromrotes erfolgt ist. Die Umsetzung kann in diesem Falle in demselben Apparate, wie er in Fig. 67 abgebildet wurde, vorgenommen werden, wobei auch das bei dem Verfahren mit Bleiweiß über die Flüssigkeitsmengen Gesagte bis zu einem gewissen Grade Geltung hat. Sehr dunkle, also grobkristallinische Chromrotsorten lassen sich jedoch auf diesem Wege, wie wohl überhaupt nach diesem Verfahren, nicht erzielen, selbst nicht unter Anwendung unverhältnismäßig großer Flüssigkeitsmengen. Ein weiterer Unterschied zwischen dem Verfahren mit Bleiweiß und demjenigen mit basischem Chlorblei besteht darin, daß bei letzterem das Chromrot sofort entsteht und demnach das Avivieren mit verdünnter Säure wegfällt. Dagegen ist das Auswaschen wegen der Gegenwart überschüssigen Ätznatrons öfter zu wiederholen, als dies bei der Umsetzung mit Bleiweiß nötig ist.

Bei Benützung des Kaliumbichromates zur Überführung des basischen Chlorbleies in Chromrot tritt insofern eine Veränderung des Arbeitsganges ein, als man hier die Chromatlösung zweckmäßig zu dem in einem gewöhnlichen Bottich fein verteilten basischen Bleisalze setzt und allmählich zum Kochen erhitzt. Der Umstand, daß hier das Ätznatron erst zersetzend auf das Kaliumbichromat einwirken muß, verlängert einerseits die Dauer der Herstellung und bedingt anderseits die Anwendung konzentrierter Chromatlösungen, wodurch die Erzielung dunkler Chromrote schon von vornherein nach diesem Verfahren ausgeschlossen sein dürfte.

Im übrigen ist die Behandlung der so erhitzten Chromrote nach dem Auswaschen dieselbe, wie beim Verfahren mit Bleiweiß.

Die Herstellung des Chromrotes aus basischem Bleiacetat geschieht im allgemeinen nach demselben Fabrikationsgange, wie er schon bei der Gewinnung des Chromoranges näher beschrieben

wurde. Wenn man eine basische Bleiacetatlösung, erhalten durch Kochen von 100 Teilen Bleizucker mit 59 Teilen Bleiglätte bis zur vollständigen Aufnahme der letzteren, mit neutralem Kaliumchromat fällt, tritt vorerst die auf S. 364 erörterte Erscheinung ein, d. h. es entsteht ein schmutzig gelbbraun gefärbter Niederschlag, der erst nach Steigerung der Fällungstemperatur sein Aussehen und seine Struktur verändert, indem er sich stark zusammenzieht, kristallinisch wird und dabei eine lebhaftere dunkelorangerote Färbung annimmt. Aber selbst nach anhaltendem Kochen verändert sich dieser Farbenton nicht weiter in Rot. Wird jedoch der so erhaltene Niederschlag von x-basischem Bleichromat nach dem Auswaschen und bei Siedetemperatur mit Ätznatronlauge weiter behandelt, so zieht er sich noch mehr zusammen und seine Färbung wird merklich röter, während zugleich gelbes Natriummonochromat in Lösung geht. Nimmt bei weiterem Zusatze von Natronlauge die Tiefe der roten Farbe nicht mehr zu, so muß dies als ein Zeichen, daß die Umsetzung beendet ist, angesehen und die Behandlung eingestellt werden. Man läßt nunmehr den Niederschlag absetzen, zieht die Mutterlauge ab und wäscht so lange mit heißem Wasser aus, bis die Waschwasser kein Natriummonochromat mehr enthalten. Nach dem Trocknen bildet das so erzielte Chromrot ein feinkristallinisches Pulver, dessen Lebhaftigkeit jedoch gegenüber derjenigen der aus Bleiweiß und basischem Chlorblei gewonnenen Chromrote nur gering ist. Der ganze Prozeß kann in einem gewöhnlichen Holzbottich (Fig. 1), der mit einer Dampfzuleitung versehen ist, vorgenommen werden. Die Größen der dabei angewendeten Flüssigkeitsmengen haben auf das Resultat wenig oder gar keinen Einfluß, und wenn manchmal ein feurigeres Rot entsteht, so ist der Grund wahrscheinlich in einer zufälligen größeren Reinheit der Rohmaterialien zu suchen.

Mit dem eben beschriebenen Verfahren deckt sich jenes, welches noch hellere Chromorange oder hochgelbe Bleichromate, also mehr neutrale, als Ausgangsprodukte zur Gewinnung des Chromrotes nimmt, nur daß hier natürlich ein größerer Aufwand an Ätznatron erfolgen muß. Trotzdem kann damit nicht einmal ein so dunkles Chromrot, wie nach der vorhergehenden Methode, erzielt werden.

Die Erzeugung des Chromrotes aus reinem Bleihydrat, das man durch Fällen einer Bleizuckerlösung mit Ätznatron erhalten kann, findet heute, weil viel zu kostspielig, wohl kaum mehr technische Anwendung. Nach Gentele löst man eine beliebige Menge Bleizucker in der ungefähr achtfachen Menge Wassers in einem kupfernen Kessel auf und versetzt die kochende Lösung so lange mit konzentrierter Natronlauge, als noch ein Niederschlag von Bleihydrat entsteht. Man setzt dann kleine Mengen von Kaliumbichromat so lange unter Umrühren hinzu, bis der sich stets am Boden haltende Niederschlag rot geworden ist. Man schöpft dann aus, zerrührt in Wasser und läßt einige Tage ruhig stehen, worauf man

die über der Farbe stehende Flüssigkeit abzieht und das Chromrot nochmals auswässert, filtriert und trocknet. — Viel zweckmäßiger ist hier natürlich die Fällung mit Kaliummonochromat, wobei tatsächlich auch ein weit feurigeres, wenn auch nicht gröber kristallinisches Chromrot erhalten werden kann, als nach der Genteleschen Vorschrift.

Wenn auch das Chromrot in oft recht tiefer, feuriger Färbung entsteht, so ist es doch wenig verwendbar, da die kristallinische sandige Form seine Anwendung für manche Zwecke völlig ausschließt, reibt man es aber sehr fein, so erscheint die Farbe nicht mehr tiefrot, sondern mehr oder minder orangegelb. Von Wert ist das Chromrot eigentlich nur für die Freskomalerei, als Ersatz für Zinnober. Mit Öl ist es wohl gut mischbar, scheidet sich aber daraus sehr schnell infolge seiner Schwere wieder ab. Die Farbe hat die bedingte Beständigkeit aller Bleifarben.

In verdünnter Salpetersäure löst sich Chromrot zu einer klaren roten Lösung, wodurch es sich von dem Verhalten der Mennige und des Zinnobers unterscheidet. Beim Behandeln mit Schwefelsäure bildet sich unlösliches Bleisulfat, mit Salzsäure entsteht schwer lösliches Bleichlorid. Die Lösungen sind in diesen Fällen grün gefärbt.

Die Farbe führt auch die Bezeichnungen: Persischrot, Derbyrot, Wienerrot, Viktoriarot, amerikanischer Vermillon usw.

Als Chromrot oder Purpurrot wird auch ein Niederschlag bezeichnet, der entsteht, wenn man die Lösung eines Silbersalzes mit chromsaurem Kali fällt. Dieser Niederschlag ist bedeutend tiefer und leuchtender als die Bleiverbindung und auch feiner in der Struktur. Die Farbe ist nicht besonders beständig und dabei viel zu teuer, als daß sie allgemeinerer Verwendung fähig wäre. Unter dergleichen Benennung kommt die dunkelziegelrote Fällung von Quecksilberoxydulnitrat mit Kaliumbichromat vor; sie haben alle keine Bedeutung mehr, da sie sich am Licht bald braun färben.

b) Rote Quecksilberfarben.

Zinnober. (Vermillon, Cinnabar.)

Die Anwendung des Zinnobers als Farbe reicht nach zuverlässigen Überlieferungen bis in das graue Altertum zurück. Schon 400 Jahre vor Christo wird seiner zum Bemalen von Götzenbildern bei den Ägyptern Erwähnung getan (Sapientia Kap. XIII, Vers 14). Das Schaschar der alten Hebräer, das zum Bemalen der Wände, der Götterbilder, zu den Gemälden, welche die Züge der Assyrier in Jerusalem darstellen, diente (Jeremias 22, 14 und Hesekiel 23, 14), war nach D. Chimchi weiter nichts als Sendschafer (Zinnober), nach welcher Erklärung die Kenntnis dieser Farbe bis in das Jahr 600 vor Christo zurückverlegt werden müßte. Es ist jedoch nachgewiesen, daß der Zinnober den Assyriern und wahrscheinlich noch früher auch

den Ägyptern und Chinesen als Farbe bekannt war. Plinius und Vitruvius erwähnen den Zinnober unter dem Namen „Minium", Theophrastus nennt das Mineral cinnabaris.

Der Zinnober ist eine Verbindung des Quecksilbers mit Schwefel von der Formel HgS und findet sich als solche an vielen Stellen in der Natur. Seine bekanntesten Fundorte sind Almaden und Almadenjas in Spanien und Idria in Krain. Aber auch in der bayrischen Rheinpfalz, in Westfalen, in einigen Gegenden Kärntens, sowie in Steiermark, in Böhmen, in Ungarn und Siebenbürgen, am Ural, in China und Japan, in Mexiko und Peru findet sich der natürliche Zinnober in mehr oder weniger bedeutenden Mengen und von größerer oder geringerer Reinheit. Ganz bedeutend ist sein Vorkommen in Kalifornien. Er findet sich vorzugsweise auf Lagern und Gängen im kristallinischen Schiefergebirge, im Übergangs- und Flözgebirge und kommt zuweilen auch in sekundären Lagerstätten in losen abgerundeten Stücken vor. Der natürliche Zinnober führt in der Technik und im Handel auch den Namen Bergzinnober (Merkurblende).

Während sich die Alten zu ihren Malereien ausschließlich des natürlichen Zinnobers bedienten, ist es heute nur eine kaum nennenswerte Menge, welche für diese Zwecke Verwendung findet, der unverhältnismäßig größere Teil des als Farbe verwendeten Zinnobers wird gegenwärtig vielmehr auf künstlichem Wege, und zwar in weitaus größerer Schönheit als der natürliche gewonnen. Der Bergzinnober muß, um eine brauchbare Farbe darzustellen, gemahlen, geschlämmt, dann getrocknet und gesichtet werden, bildet danach aber immer noch eine Farbe von sehr bescheidener Ausgiebigkeit.

Auch die Fabrikation des künstlichen Zinnobers war, wie diejenige so vieler anderer Mineralfarben, bis vor nicht allzu langer Zeit Geheimnis einzelner Fabriken oder Fachleute, das sie aufs strengste zu bewahren verstanden.

Die Fortschritte der Chemie räumten jedoch in der ersten Hälfte des vorigen Jahrhunderts auch in diesem Fabrikationszweige rücksichtslos mit der Geheimniskrämerei auf, und die Herstellungsweise des künstlichen Zinnobers entpuppte sich als eine verhältnismäßig einfache.

Die heutige Technik kennt zwei Hauptverfahren der künstlichen Herstellung von Zinnober:

1. Das trockene Verfahren, das die Rohmaterialien nur im trockenen Zustande in Verwendung nimmt, und in neuerer Zeit

2. das Naßverfahren bei welchem die Umsetzungen mit wenigstens einem gelösten Rohmaterial vorgenommen werden.

Nach dem ersteren Verfahren wurde bis vor einigen Jahrzehnten hauptsächlich in Holland der Zinnober fabrikmäßig gewonnen, gegenwärtig arbeitet man jedoch nur noch in Idria, allerdings mit den neuen Fortschritten rechnungtragenden Verbesserungen nach dieser Methode (österreichischer Zinnober).

Das sogenannte Naßverfahren, das sich auf rein wissenschaftliche Forschung gründet und als das rationellere angesehen werden muß, ist fast ausschließlich ein Sondererzeugnis der deutschen Farbenfabrikation geworden, so daß wir es mit Recht als das „deutsche Verfahren" bezeichnen können.

Trockenes Verfahren.

Die Herstellung des Zinnobers auf trockenem Wege gründet sich auf die Fähigkeit des metallischen Quecksilbers, sich mit Schwefel schon durch einfache Verreibung chemisch zu verbinden. Durch diese rein mechanische Vereinigung wird vorerst eine pulverige schwarze Masse erhalten, die amorphes schwarzes Schwefelquecksilber (Aethiops mineralis) ist und das Ausgangsmaterial zur Darstellung des kristallinischen Quecksilbersulfides, des eigentlichen roten Zinnobers, bildet. Beide Arten besitzen dieselbe chemische Zusammensetzung HgS. — Die Überführung der amorphen Verbindung in die kristallinische kann auf verschiedene Weise bewerkstelligt werden. Nach dem Verfahren auf trockenem Wege geschieht sie ausschließlich durch Sublimation bei ganz bestimmten Temperaturen.

Das trockene Verfahren zergliedert sich somit in zwei Arbeitsgänge, nämlich:

1. die Bereitung des schwarzen Schwefelquecksilbers (in der Praxis „Mohr" genannt);
2. die Sublimation, wobei die Bildung des roten Sulfides stattfindet. — Diesen beiden Verrichtungen reiht sich noch als dritte die Weiterverarbeitung des erhaltenen Sublimates in die technisch brauchbare Form an.

Während sich die beiden ersten Arbeitsweisen beim holländischen Verfahren von den in Idria gebräuchlichen in der Ausführung und den dabei benützten Apparaten wesentlich unterscheiden, kann die dritte als für beide Methoden gleich gut anwendbar betrachtet werden.

Obgleich das holländische Verfahren nach den heutigen Anschauungen ein recht mangelhaftes genannt werden muß, sei es doch im folgenden kurz beschrieben, da es die ersten Anfänge der künstlichen Zinnobergewinnung kennen lehrt und in die neueren Darstellungsweisen einführt.

Die Bereitung des schwarzen Schwefelquecksilbers geschieht hier in der Weise, daß das metallische Quecksilber in schmelzenden Schwefel eingetragen und das Gemisch bis zur Entstehung der Verbindung gleichmäßig verrührt wird. Diese Arbeit wird in einem einfachen eisernen Kessel vorgenommen, und ist insofern eine primitive und nicht ganz gefahrlose Herstellungsweise, als dabei zeitweilige Explosionen nicht ausgeschlossen sind. Um diese zu vermeiden, ist es ratsam, das Eintragen des Quecksilbers nur langsam und in kleinen

Mengen vorzunehmen und während der Umsetzung das Feuer so zu mäßigen, daß der Schwefel nur eben die zum Vermischen passende Konsistenz bewahrt. Wenn alles für einen Ansatz bestimmte Quecksilber zugesetzt worden ist — man benötigt nach der holländischen Vorschrift auf 18 Teile Schwefel gewöhnlich 100 Teile Quecksilber — so wird die schwarze Masse im Kessel mit einem eisernen Pistill so lange bearbeitet (zerrieben), bis sie ein ganz gleichmäßiges Pulver darstellt. Diese Hantierung ist eine ziemlich schwierige, muß also mit größter Sorgfalt durchgeführt werden, da hiervon nicht nur die quantitative Ausbeute, sondern auch die Schönheit des bei der nachfolgenden Sublimation entstehenden Zinnobers zum größten Teile abhängt.

Diese zweite Bearbeitung wird in besonderen Gefäßen vorgenommen, die in eigens dafür gebauten Öfen so aufgestellt sind, daß sie etwa zu zwei Dritteln ihres Rauminhaltes der direkten Glut ausgesetzt sind, wobei die Beschickung wiederum in kleinen Mengen geschieht. Die Gefäße sind aus Ton und besitzen eiförmige Gestalt. Das breitere Ende kommt beim Einsetzen nach unten, bildet also den Boden des Gefäßes, während das spitze Ende gerade abgeschnitten ist. Die so entstandene Öffnung wird mit einer etwas größeren, gußeisernen Platte bedeckt. Man beginnt mit dem Eintragen des schwarzen Schwefelquecksilbers, wenn die Sublimiergefäße auf dunkle Rotglut gebracht sind, die durch möglichst langsames Erhitzen — um ein Springen der Gefäße zu vermeiden — zu erreichen ist. Beim Eintragen des Quecksilbersulfides entzündet sich der Schwefel und verbrennt mit bläulich-weißer Flamme. Eine neue Eintragung geschieht erst dann, wenn sich dieses Aufflammen der Masse etwas gemindert hat, jedoch kann man, wenn sich die für ein Gefäß bestimmte Quecksilbermenge zu erschöpfen beginnt, das Eintragen beschleunigen, weil die Temperatur im Gefäße durch die vorausgegangenen Beschickungen bedeutend gesteigert wurde und das Verbrennen des Schwefels darum rascher stattfindet. Die Menge der Beschickung richtet sich natürlich nach der Größe der Gefäße und ist durch Vorversuche festzustellen. Die gebräuchlichsten Abmessungen der Sublimiergefäße sind: 60—65 cm Höhe und in der Mitte etwa 40 cm Breite (Durchmesser).

Wenn auf die beschriebene Weise die ganze Menge der Beschickung eingetragen und der überschüssige Schwefel so weit verbrannt ist, daß eine kaum bemerkbare weiße Flamme aus dem Gefäße schlägt, wird dieses mit der oben erwähnten Eisenplatte bedeckt und die Temperatur zu der nun beginnenden eigentlichen Sublimation des Zinnobers rasch gesteigert. Im Verlaufe der Sublimation, die etwa durch 36 Stunden stets gleichmäßiges Feuern erfordert, muß von Zeit zu Zeit die Platte etwas gelüftet werden, um ein vorzeitiges Ersticken der Schwefelflamme zu vermeiden. Dabei rührt man jedesmal mit einem Rundeisen die Masse rasch und gründlich auf. Die

Sublimation kann als beendet angesehen werden, wenn beim Lüften der Eisenplatte ein Aufflammen nicht mehr zu bemerken ist und die Platte selbst einen leichten Beschlag von sublimiertem Zinnober zeigt.

Man stellt dann das Feuern ein und läßt die Gefäße erkalten. Um allen gewonnenen Zinnober sammeln zu können, ist in den meisten Fällen ein Zerschlagen der Gefäße erforderlich. Die einzelnen Scherben werden dann von dem daran haftenden Zinnober befreit. Die Ausbeute beträgt bei aufmerksamer Arbeit 3—4 % weniger, als das Gewicht der angewandten Rohmaterialien zusammen ausmachte. Die weitere Verarbeitung des so gewonnenen Stückzinnobers wird bei der Darstellung des Zinnobers, wie sie in Idria geschieht, eingehender beschrieben werden.

Das Idrische Verfahren verrät nicht nur in der Ausführung der einzelnen Verrichtungen das Bestreben, die Erfahrungen der theoretischen Forschung über die Zinnoberbildung technisch zu verwerten, sondern es sucht auch durch Benützung vervollkommneter Apparate die Gefahren, welche infolge der Giftigkeit der Quecksilberverbindungen den damit Beschäftigten drohen, sowie die Verluste an Materialien und fertigem Zinnober auf ein möglichst geringes Maß zurückzuführen. Sie vermeidet somit die augenscheinlichsten Mängel der holländischen Methode, freilich nicht immer mit Erfolg. So trägt die erste Behandlung, die Bereitung des schwarzen Quecksilbersulfides, durch die Art und Weise, wie das Vermischen der Rohmaterialien (Schwefel und Quecksilber) vorgenommen wird, den theoretischen Erfahrungen und den Grundsätzen der Ökonomie soweit Rechnung, als dies überhaupt praktisch möglich erscheint. Dasselbe gilt von den zur Verwendung kommenden Sublimiergefäßen, die hier mit Destillationshelm und Vorlage ausgestattet sind.

Das Verhältnis, nach welchem das Vermischen der Materialien geschieht, weicht zwecks Erzielung des geringsten Quecksilberverbrauches um einiges von der Theorie ab und nimmt als richtigere Mischung 20 Teile Schwefel auf 105 Teile Quecksilber an — ein Verhältnis, das durch praktische Versuche festgestellt wurde und die Höhe der Ausbeute keineswegs beeinträchtigt. Die Mischung von Schwefel und Quecksilber wird bei diesem Verfahren in Rollfässern erreicht, die inwendig mit der Längsachse des Fasses parallel laufende, schmale Leisten (Federn) tragen und auf einem gemeinschaftlichen Gestelle ruhen. Durch ein System von Zahnrädern, ähnlich der in Fig. 62 wiedergegebenen Anordnung, werden die Fässer in drehende Bewegung versetzt, wobei die erwähnten Federn durch Darbietung von Abstoßflächen das Vermischen der Materialien unterstützen. Die Tonnen sind aus Ulmenholz hergestellt und mit Eisenreifen versehen. In größeren Betrieben verwendet man bis zu 20 Stück solcher Fässer, die ebenso, wie S. 427 beim Pulverisieren der Soda-Ultramaringrüne angegeben wurde, auf einem festen Gestelle ruhen und

ihren Antrieb durch eine gemeinschaftliche, die Mitte des Gestelles durchlaufende Längsachse erhalten.

Die Fässer machen etwa 50—60 Umdrehungen in der Minute, und zweckmäßig wird ihre Anordnung so getroffen, daß immer je zwei paarweise einander gegenüber gelagerte Fässer in entgegengesetzter Richtung sich drehen. Die Bearbeitung in der Trommel dauert durchschnittlich etwa 3 Stunden. Das erzielte Produkt ist nur eine mechanische Mischung, aus welcher sich durch starkes Pressen noch freies Quecksilber abscheiden läßt. Um die chemische Verbindung herbeizuführen, muß das Gemenge auf wenigstens 150° C. erhitzt werden, wobei dieselben Erscheinungen, wie beim holländischen Verfahren schon angegeben wurde, aufzutreten pflegen: Entzündung des überschüssigen Schwefels unter zeitweiligen Detonationen. Im Laufe der Erhitzung verwandelt sich das vorher schwarze Gemisch in ein dunkelviolett gefärbtes, ziemlich weiches Pulver.

Für die richtige Durchführung der Mischungsarbeit ist die Beschaffenheit des Schwefelpulvers von besonderer Wichtigkeit, denn die Bindung mit dem Quecksilber geht nur unvollkommen vor sich, wenn der Schwefel in zu grobpulveriger Form angewendet wird. Umgekehrt schwimmt er auf dem Metall, wenn die Beschaffenheit des Pulvers eine zu feine ist. Man muß also zur Erzielung des geeigneten Feinheitsgrades die Drehungszeit der Fässer entsprechend regeln, und ebenso ist die Maschenweite des Gewebes, durch welches der vorgepochte Schwefel zu sieben ist, um den brauchbaren Feinheitsgrad des Pulvers zu erzielen, durch Versuche festzustellen.

Während der Behandlung in den Fässern erwärmt sich das Gemisch nicht unwesentlich (auf 25—30° C.), und die Steigerung der Temperatur ist um so größer, je wärmer der Fabrikationsraum ist. Nach diesem Umstande richtet sich auch die Dauer der Behandlung in der Trommel, diese ist entsprechend der höheren Temperatur um so kürzer. Wenn die Mischung so weit gediehen ist, daß sich in einer entnommenen Probe mit Hilfe einer Lupe Kügelchen von freiem Quecksilber nicht mehr feststellen lassen, so werden die Fässer ausgehoben, entleert und das Mischprodukt in Anteilen zu je 12 kg in eigens dazu bestimmte tönerne Töpfe von konischer Form verteilt. Die Beschickung der Rollfässer richtet sich dem Gewichte nach natürlich nach deren Abmessungen.

Das Sublimieren des schwarzen Schwefelquecksilbers wird in einer Art Zugflammöfen vorgenommen, die sowohl mit Holz als auch mit Koks geheizt werden. Man setzt gewöhnlich mehrere solcher Öfen zu gleicher Zeit in Tätigkeit. Die Sublimiergefäße, birnförmige Kolben aus Gußeisen, werden zu je sechs Stück in jedem Ofen auf entsprechend starke Trageisen aufgestellt und die Mischung gleichmäßig darin verteilt. Um nicht verschiedenartig gefärbte Sublimate zu erhalten, sucht man die Beschickung so zu regeln, daß in jeden

Sublimierkolben, wenn möglich, ein bestimmter Anteil der Mischung aus allen Rollfässern gelangt, was durch gleichartige Verteilung in die oben erwähnten Tontöpfe leicht erreicht werden kann. Die Kolben sind gewöhnlich so bemessen, daß je einer 60 kg Mischung aufnimmt und noch genügend freier Raum bleibt, um beim Sublimieren Störungen zu umgehen. Dieses wickelt sich in drei getrennten Phasen ab: das Abdampfen, wobei die chemische Vereinigung von Quecksilber und Schwefel vor sich geht, das Stücken, das ist die Auswechslung der Destillierhelme und Vorlagen, und das eigentliche Sublimieren, in dessen Verlauf die rote Verbindung — Zinnober — erhalten wird.

Wenn sämtliche Kolben mit der Rohmischung beschickt sind, werden sie mit blechernen Destillierhelmen, die man mit Ziegelsteinen beschwert, versehen, und die Vorlagen (aus Ton) angebracht. Eine Dichtung der Verbindungsstellen wird in dieser Arbeitsperiode noch nicht vorgenommen. Bei der nun beginnenden Heizung der Öfen muß man, mit Rücksicht auf die in jedem Kolben durch die Entzündung des Schwefels entstehende Detonation so verfahren, daß immer erst je zwei Kolben der Glut ausgesetzt sind und erst, wenn die Entflammung des Schwefels unter der genannten Erscheinung erfolgte, schreitet man zur Erhitzung des nächsten Kolbenpaares usf. Die Entzündung des Schwefels tritt gewöhnlich nach kurzer Zeit ein, so daß die Abdampfperiode von verhältnismäßig kurzer Dauer ist. Sie kann als beendet angesehen werden, wenn sich die nach der erfolgten Verpuffung aus dem Kolben herausschlagende Flamme so weit vermindert hat, daß die weißlichen Schwefeldioxyddämpfe nicht mehr zu bemerken sind. Ist dieser Fall bei allen sechs Kolben eingetreten, so beginnt das Stücken. Die blechernen Helme werden abgenommen und durch solche aus Ton ersetzt. Diese passen genau in die kranzartigen Vorstöße der Kolben. Nachdem die Berührungsstellen mit Lehm oder besser noch mit feuerfestem Tone verschmiert sind, heizt man den Ofen wieder an, richtet aber diesmal den Zug so ein, daß sämtliche Kolben gleichzeitig von der Flamme bestrichen werden. Bei zunehmender Hitze entzündet sich, meist nach kurzer Zeit, der Schwefel von neuem und brennt anfangs mit kleiner Flamme im Kolben selbst ab. In dem Maße jedoch, als die Temperatur weiter steigt, vergrößert sich auch die Schwefelflamme, und wenn sie nach etwa 3 Stunden so stark geworden ist, daß sie aus dem Helmrohre herausschlägt, werden die Vorlagen angesetzt, die vorerst den überdestillierenden Schwefel aufnehmen sollen. In manchen Fabriken fügt man zwischen Vorlage und Helmspitze noch ein etwa 0,5 bis 0,75 m langes Tonrohr ein, um eine bessere Abkühlung zu erreichen. Alle vorhandenen Berührungsstellen der einzelnen Teile werden dann mit Lehm oder Ton gut verstrichen. Die Vorlagen haben einen Tubulus mit Tonpfropfen, um, je nach Bedarf, den Abzug der überschüssigen Schwefeldämpfe einstellen zu können, also eine Spannung

der Gase zu vermeiden. Zeigt sich nach gesteigertem Erhitzen der Kolben auch bei dem Tubulus eine schließlich dauernd brennende Flamme, so ist dies ein Zeichen, daß aller in den Röhren und Vorlagen verdichtete Schwefel verbrannt ist und die eigentliche Sublimation des Zinnobers beginnt. Nun wird auch der Tubulus geschlossen und gut mit Ton verschmiert. Um bei der nun zunehmenden Erhitzung dem Platzen des Dichtungsmaterials (was häufig geschieht, wenn man Lehm verwendete) und einem dadurch bedingten Verlust an Zinnober vorzubeugen, hat man während der ganzen Dauer der Sublimation die betreffenden Stellen durch Befeuchtung des Materials dicht zu erhalten. Wenn alles in Ordnung verläuft und besonders keine wesentliche Unterbrechung der Feuerung eintrat, kann der Sublimationsvorgang nach 4½ Stunden, vom Verschmieren der Tubulusöffnung an gerechnet, als beendigt angesehen werden. Man erkennt dies an dem Erscheinen kleiner Flammen auf der Berührungsstelle von Kolben und Helm, wo man nach Verlauf der angegebenen Frist an einzelnen Stellen die Dichtung gelockert hatte. Man entfernt alsdann das Feuer und läßt die Destillierkolben und Vorlagen sich abkühlen. Der größte Teil des sublimierten Zinnobers befindet sich in den Vorlagen, und zwar in besonderer Reinheit und Schönheit der Färbung, jedoch auch die Vorstoßröhren und die innere Oberfläche der Helme sind mit einem Sublimatansatze bedeckt, der gewöhnlich ein Produkt von geringerer Reinheit darstellt und meistens einer nochmaligen Sublimation für sich unterworfen oder der nächstfolgenden Charge von schwarzem Schwefelquecksilber zugefügt wird. Nach dem Auseinandernehmen der Sublimationsapparate müssen die Vorlagen zerschlagen werden, um den Stückzinnober ohne Verlust erhalten zu können. Der Sublimatansatz in den Vorstoßröhren läßt sich jedoch leicht durch Ausstoßen mit einem Rundeisen entfernen, so daß diese wiederholt in Verwendung genommen werden können.

Noch einfacher gestaltet sich natürlich die Entfernung des Sublimates von den Helmen durch Abkratzen und Nachwischen mit einem steifborstigen Pinsel. Das auf diese Weise erhaltene, mehr pulverförmige Produkt wird im Gegensatze zum Stückzinnober in der Fachsprache Putzwerk genannt. Bei gut gelungener Behandlung sollen die Vorlagen etwa 70%, die Vorstoßröhren 26,5% und die Helme 2% von der gesamten Ausbeute an Stückzinnober enthalten. In den Kolben bleibt ein geringer Rückstand von Metallsulfiden, die von einer Verunreinigung des Quecksilbers herrühren.

Die nun folgende dritte Verrichtung in der Bereitung des Zinnobers auf trockenem Wege, die, wie früher bemerkt, auch beim holländischen Verfahren angewendet wird, besteht in dem Mahlen und „Raffinieren" des durch die Sublimation erhaltenen Stückzinnobers. Das Vermahlen geschieht unter Wasser, wobei man sich am zweckmäßigsten der in Fig. 8 abgebildeten Naßmühlen kleineren

Formates bedient. Die Schlämmbehandlung unterscheidet sich von den schon wiederholt beschriebenen in keiner Weise, weshalb wir hier auf das schon früher darüber Gesagte verweisen können. Bemerkt sei nur, daß der Stückzinnober bis zur Erreichung des erforderlichen Feinheitsgrades mitunter eine 4—5malige Vermahlung beansprucht, infolgedessen das erhaltene Produkt immer heller, jedoch dem Aussehen nach keineswegs schöner wird. Es besteht demnach für diese Behandlung eine bestimmte Grenze, die aber durch erhöhte Aufmerksamkeit und praktische Erfahrung leicht zugunsten des Ausfallproduktes und der Zeitersparnis erkannt werden kann.

Das Raffinieren des geschlämmten Zinnobers bezweckt die Entfernung von Verunreinigungen, wie schwarzen Schwefelquecksilbers, freien Schwefels usw., die dem Stückzinnober trotz sorgfältigster Sublimation stets beigemischt sind und die Schönheit seiner Färbung wesentlich beeinflussen. Das Aussehen des Handelsproduktes ist also von dieser Reinigung abhängig. Sie besteht in der Behandlung des gemahlenen Stückzinnobers mit Alkalilauge, worin sich die genannten Verunreinigungen verhältnismäßig leicht und vollkommen lösen. Diesem Auslaugevorgang, der gewöhnlich bei Siedetemperatur stattfindet, folgt dann ein wiederholtes Auswaschen des behandelten Produktes, wodurch dieses von den gelösten Verunreinigungen sowie überschüssigen Alkalilaugen vollständig befreit wird. Als Laugen verwendet man fast ausschließlich nach dem idrischen Verfahren gelöste Pottasche. Je nach der Beschaffenheit des zu behandelnden Stückzinnobers ist die Stärke der Lauge eine verschiedene, und zwar genügt für den hochrot gefärbten Zinnober eine solche von 10° Bé, während man für die dunkler gefärbten Sorten 11—12grädiger Lauge bedarf. Die Behandlung ist dann für alle Sorten die gleiche und besteht darin, daß man den gemahlenen Zinnober in die kochende Lauge, die sich in einem eisernen Kessel befindet, einträgt, gut verrührt und das Gemisch 10 Minuten lang auf der Siedetemperatur erhält. Danach läßt man die Farbe sich zu Boden setzen und hebert die überstehende Lauge, welche zumeist Fünffach-Schwefelkalium neben geringen Mengen gelösten Quecksilbersulfides enthält, in besondere Gefäße ab. Der noch im Kessel befindliche Zinnober wird alsdann ausgeschöpft und in dem dafür bestimmten Bottich vorerst einige Male mit kochendem und schließlich mit kaltem reinem Wasser in der bekannten Weise ausgewaschen. Das Auswaschen kann als beendigt angesehen werden, wenn das letzte Waschwasser vollkommen klar (nicht milchig getrübt) erscheint und keine alkalische Reaktion mehr zeigt.

Der ausgewaschene Zinnober wird auf emaillierten handlichen Blechpfannen bei 70—75° C. in Trockenzimmern getrocknet, wobei sich gewöhnlich die hellen Sorten leicht zusammenbacken, ein Übelstand, der durch Bearbeiten der trockenen Ware mit hölzernen Hand-

walzen rasch beseitigt werden kann. Vor dem Versande muß das Produkt in den meisten Fällen nochmals gesiebt werden.

Nach Callum erhitzen die Chinesen seit langem in einer 250 cm tiefen Eisenpfanne 7,8 kg Schwefel mit 34,5 kg Quecksilber unter Umrühren mit einem Eisenspatel zum Schmelzen. Nach vollendeter Umsetzung wird die Pfanne vom Feuer genommen und durch Eingießen von Wasser der Inhalt abgekühlt. Die blutrote Masse wird dann auf etwa ein Dutzend kleinere halbkugelige Pfannen verteilt. Über jede Pfanne wird ein Aufbau von Porzellanstückchen errichtet und darüber eine andere Eisenpfanne gestülpt, worauf die Sublimation erfolgt. Nach etwa 18 Stunden sammelt man das Sublimat von dem Porzellan und der Pfanne, formt es mit Alaun und Leimwasser zu Kuchen und unterwirft es wiederholt der Sublimation.

Deutsches oder Naßverfahren.

Die Darstellung des Zinnobers auf nassem Wege gelingt nach verschiedenen Methoden, und stets ist das erhaltene Produkt im Vergleich zu dem durch Sublimation gewonnenen von weitaus lebhafterem Aussehen und größerer Reinheit des Tones, so daß es dem echten chinesischen Zinnober, dessen Herstellung uns bis heute noch nicht sicher bekannt ist, kaum nachsteht.

Die ältere, von Kirchhoff angegebene Methode besteht darin, daß 300 Teile Quecksilber mit 68 Teilen Schwefel innig verrieben werden, bis das Gemenge keine Kügelchen von freiem Quecksilber mehr zeigt und eine vollkommen homogene Masse entstanden ist, der man zum Schlusse der Behandlung einen geringen Zusatz von Ätzkali gibt. Das erhaltene schwarze Quecksilbersulfid wird dann zwecks Überführung in die rote Modifikation mit konzentrierter Ätzkalilauge bei mäßiger Temperatur weiter behandelt, wobei zuerst langsamer die Farbenveränderung ins Rotbraune und dann rascher ins Scharlachrote erfolgt. Bei diesem Vorgange hat man zu beachten, daß die Masse stets feucht erhalten werden muß, weshalb das verdunstende Wasser ab und zu durch frisches zu ersetzen ist. Mit dem Wasserzusatze hört man erst auf, wenn die Masse die rote Färbung durch alle Schichten angenommen hat. Von da ab steigert man sowohl die Temperatur als auch das Umrühren, aber nur so lange, als die Färbung an Lebhaftigkeit noch zunimmt und bis die Masse gallertartig geworden ist. Ist diese Erscheinung eingetreten, so entfernt man sofort das Feuer und läßt langsam erkalten. Würde man dieselbe Temperatur weiter beibehalten, so ginge die Farbe wieder ins Rotbraune zurück, was natürlich vermieden werden muß. Da dieser Umstand das Verfahren zu einem sehr unsicheren macht, so schlägt Kirchhoff vor, das Gemisch gleich nach Auftreten der roten Färbung vom Feuer zu nehmen und durch mehrere Tage bei sehr gelinder Temperatur zu digerieren, wodurch die lebhafte Färbung des Produktes ebenfalls erreicht wird, ohne daß die Gefahr des

Überganges ins Rotbraune dabei zu befürchten wäre. Der so erhaltene Zinnober wird dann erst einige Male mit sehr verdünnter Kalilauge, später aber mit reinem Wasser ausgewaschen. Die Waschwasser enthalten gelöstes Quecksilbersulfid, das sich nach längerem Stehen der Flüssigkeiten wieder ausscheidet und darum den Zinnober verunreinigen würde, wenn man das Auswaschen sofort mit reinem Wasser vornehmen wollte.

Wegen der Unsicherheit des Ergebnisses hat sich jedoch die Kirchhoffsche Methode keinen Eingang in die Technik verschaffen können und wurde bald durch das Verfahren von Döbereiner, das später von Th. Martins verbessert wurde, ersetzt. Diese Methode gründet sich auf die direkte Umsetzung des metallischen Quecksilbers in rotes Quecksilbersulfid mittels Fünffach-Schwefelkalium, Kaliumpentasulfid K_2S_5.

$$\underset{\text{5-fach Schwefelkalium}}{K_2S_5} + Hg = \underset{\text{Zinnober}}{HgS} + \underset{\text{4-fach Schwefelkalium}}{K_2S_4}$$

Nach dem Döbereinerschen Verfahren wird reines metallisches Quecksilber unter gelindem Erwärmen so lange mit einer konzentrierten Lösung von Fünffach-Schwefelkalium verrieben, bis eine dunkelrot gefärbte pulverige Masse entstanden ist, die man durch Dekantieren von der überstehenden Flüssigkeit trennt und durch nachfolgendes Digerieren mit konzentrierter Kalilauge in den eigentlichen Zinnober verwandelt.

Die Digestion wird bei einer Temperatur von 40—50° C. in eisernen Kesseln vorgenommen und währt so lange, bis die lebhafteste Färbung der Verbindung erreicht ist. Danach läßt man erkalten und wässert in der bekannten Weise aus. Auch hier tritt bei zu heftiger Steigerung der Temperatur der Übergang der Farbe ins Braunrote sehr leicht auf. Dieser Übelstand wird jedoch vermieden, wenn man nach Martins die Bestandteile in starke Glasgefäße füllt und auf besonders dazu gebauten Schüttelapparaten behandelt. Durch die ununterbrochene Erschütterung des Gemisches geht die Zinnoberbildung, allerdings während einer längeren Zeitdauer, auch ohne künstliche Erwärmung vor sich, wodurch die Gefahr eines Übergangs in die braunrote Modifikation ausgeschlossen ist.

Wie aus der angeführten Gleichung ersichtlich ist, besteht der Vorteil dieses Verfahrens darin, daß kein anderes Material, als eben nur Quecksilber und Schwefel zur Verwendung kommt, und aus den vom Zinnober abgezogenen Laugen können die ursprünglichen Rohmaterialien immer wieder gewonnen werden. Zu diesem Zwecke wird die Vierfach-Schwefelkaliumlauge zum Kochen erhitzt und feingemahlener Schwefel bis zur neuerlichen Sättigung zu Fünffach-Schwefelkalium langsam eingetragen, dessen endgültige Bildung an dem heftigen Aufwallen der Flüssigkeit und der Blasenbildung an der Oberfläche leicht zu erkennen ist.

Als weiterer Vorteil muß bei diesem Verfahren die erhöhte Ausbeute gegenüber dem Sublimationsverfahren genannt werden, denn diese beträgt bei sorgfältiger Arbeit 110%, weil hier ein Verlust an Quecksilber, wie er bei der Zinnobergewinnung auf trockenem Wege stets stattfindet, überhaupt nicht erfolgen kann. Bedingung ist allerdings, daß das in Verwendung genommene metallische Quecksilber absolut frei von anderen Metallen sei, da sonst nebenbei die Sulfide der verunreinigenden Metalle entstehen und den Farbton des Zinnobers durch ihre Färbung nachteilig beeinflussen können.

Andere Methoden, welche ebenfalls die Herstellung des Zinnobers auf nassem Wege zum Gegenstand haben, sind noch folgende.

O. Hansamann (Wagners Jahresbericht Bd. XXI, S. 619) nimmt als Ausgangsmaterial zur Darstellung des roten Quecksilbersulfides das Quecksilberammoniumchlorid, NH_2HgCl, das weiße Präzipitat, in Verwendung, welches er durch Fällen einer Quecksilberchloridlösung mit Ammoniak erhält. Der flockige Niederschlag wird so lange mit einer überschüssigen konzentrierten Natriumhyposulfidlösung versetzt, bis er sich vollständig gelöst hat. Wird diese Lösung längere Zeit erwärmt, so beginnt sich der Zinnober allmählich abzuscheiden. Die Gegenwart des Ammoniaks und Ammoniumchlorids in der Lösung scheint sowohl auf das Aussehen, sowie auf die Bildung des Zinnobers einen wesentlichen Einfluß auszuüben, sicher ist jedoch, daß die Temperatur, bei welcher der Vorgang stattfindet, eine sehr wichtige Rolle spielt, denn das gewonnene Produkt ist um so heller, je niedriger die Temperatur gehalten wird und umgekehrt. Der feurigste Farbton soll bei 70—80° C. erhalten werden.

Nach Raab läßt sich roter Zinnober herstellen, wenn man Kalomel, Quecksilberchlorür, im gepulverten Zustande mit einer Lösung von unterschwefligsaurem Natrium zum Kochen erhitzt, das gebildete schwarze Schwefelquecksilber von der überstehenden Flüssigkeit trennt und mit einer konzentrierten Lösung von Schwefelleber (Fünffach-Schwefelkalium) unter Umrühren zur Trockne verdampft, wobei die Bildung der roten Modifikation erfolgt. Nach dem Abkühlen wird das erhaltene Produkt mit warmem Wasser ausgewaschen und getrocknet.

Der Zinnober kann auch auf elektrolytischem Wege erhalten werden, doch hat das Verfahren bis heute keine praktische Anwendung gefunden[1].

Als die schönste hochrote Mineralfarbe findet der Zinnober eine ausgedehnte Anwendung in der Technik, seines hohen Preises halber allerdings weniger zu gewöhnlichen Anstrichen, in welcher Eigenschaft er durch die sogenannten Zinnoberimitationen, Farblacken aus Teerfarbstoffen, insbesondere den unlöslichen Azofarbstoffen, fast

[1] Neumann. Zur Geschichte der Quecksilbergewinnung. Ztschr. f. angewandte Chemie. 1921 Aufsatzt. S. 161.

völlig verdrängt wurde. Er besitzt die störende Eigenschaft, im Anstriche, längere Zeit dem Lichte ausgesetzt, nachzudunkeln und schließlich völlig schwarz zu werden. Die Zeitdauer, in welcher diese Veränderung vor sich geht, ist jedoch nicht für alle Zinnobersorten die gleiche, denn während manche Sorten jahrelang ihre rote Färbung beibehalten, verändern sich andere schon nach einigen Monaten. Man nimmt an, daß die genannte Veränderung auf dem Übergang der kristallinischen Modifikation in die amorphe beruht, sicher bewiesen ist diese Annahme jedoch nicht. Manche Umstände sprechen bei dem Vorgange für eine stattfindende Reduktion des Sulfides zu Sulfür, wobei freier Schwefel entsteht, denn gewisse Verunreinigungen, namentlich aber freies Quecksilber, begünstigen in auffallender Weise die Veränderung.

Eibner hat ein Patent auf lichtechten Zinnober genommen; vgl. Farben-Ztg. 1912 13, S. 2553, und 1918 19, S. 214, und Chem. Ztg. 1913. Repert. S. 509, und 1918, S. 461. Über die Lichtechtheit des natürlichen Zinnobers vgl. Chem. Ztg. 1917, S. 385. Farben-Ztg. 1914/15.

Reiner Zinnober löst sich weder in Ätzlaugen, noch in verdünnten Säuren und unterscheidet sich dadurch von den imitierten Zinnobersorten, die außerdem ihren Farbstoff zum größten Teil schon an Alkohol abgeben. Beim Erhitzen geht er anfangs ins Bläuliche, später ins Braune, bei noch höherer Temperatur ins Schwarze über, entzündet sich und verbrennt mit bläulicher Flamme, bis er sich schließlich fast vollständig verflüchtigt. Der Rückstand darf höchstens 0,4 % betragen. Beigemischte Verfälschungen, wie Bleimennige, Eisenoxyd, Schwerspat, Ziegelmehl usw., bleiben als Rückstand meist unverändert zurück. Diese Glühprobe muß auf einem Porzellanscherben vorgenommen werden, da man beim Erhitzen auf dünnem Platinblech z. B. Gefahr läuft, das Blech zu beschädigen und — durch Amalgamierung — durchzuschmelzen. Beim Behandeln mit Königswasser geht der Zinnober vollständig und farblos in Lösung. Bromsalzsäure wirkt noch leichter lösend.

Zinnober ist eine der stärkstdeckenden Farben, braucht wenig Bindemittel (Firnisse usw.) zum Anreiben, scheidet sich daraus aber leicht wieder ab. Auch hat er die Eigenschaft, schlecht zu trocknen.

Reibt man eine Probe angefeuchteten Zinnobers auf blankes Messingblech, so entsteht ein schwarzer Fleck auf dem Blech.

Färbung mit Eosin usw. erkennt man an der roten oder gelben Färbung des alkoholischen Auszuges. Der auf nassem Wege hergestellte Zinnober kann metallisches Quecksilber oder Quecksilbernitrat enthalten. Letzteres wird durch die dunklere Färbung erkannt, welche der Zinnober beim Übergießen mit Schwefelalkalilösung annimmt.

Zinnober ist als Wasser-, Öl- und Kalkfarbe verwendbar, man färbt mit ihm auch Celluloid und Siegellack.

Im Handel unterscheidet man etwa 9 Abstufungen in der Färbung, von denen die dunkleren höher im Preise stehen.

Quecksilberzinnober ist nicht giftig.

Jodzinnober.

HgJ_2, Jodinrot, Scharlachrot, Ecarlate, Scarlet oder Scarletred.

Auch die Verbindung des Quecksilbers mit Jod besitzt eine prachtvolle rote Farbe, jedoch haben sich die Hoffnungen, welche man auf die Verwendbarkeit dieses Produktes gesetzt haben mag, nicht erfüllt, denn einesteils ist sein hoher Preis einer allgemeineren Anwendung in der Farbentechnik im Wege, anderseits tragen wohl aber auch die mit der Zeit immer mehr vervollkommneten roten Farblacke aus Teerfarbstoffen die Schuld, daß der Jodzinnober fast ganz in Vergessenheit geraten ist.

In einfachster Weise wird die Farbe durch Fällen einer wässerigen Quecksilberchloridlösung mit einer ebensolchen Lösung von Jodkalium erhalten. Der entstandene scharlachrote Niederschlag wird dann ausgewaschen, filtriert und getrocknet. Die anderen Vorschriften sind teils zu umständlich, teils zu kostspielig, um auf technischen Wert Anspruch machen zu können, weshalb wir auf ihre Wiedergabe verzichten.

Das Jodinrot besitzt keine Eigenschaften, die seine Anwendung als Farbe berechtigt erscheinen ließen. Es ist nicht einmal lichtecht, denn dem Tageslichte ausgesetzt, wird es in kurzer Zeit gelb, dann braun und schließlich vollkommen schwarz. Als Wasserfarbe ist es überhaupt unbrauchbar. In Öl angerieben ist es allerdings haltbarer, soll aber, gelinder Wärme längere Zeit ausgesetzt, ganz und gar von der Bildfläche verschwinden. In Jodkaliumlösung wird es zu farbloser Flüssigkeit gelöst. Man hat es zum Anstrich der Böden von Eisen- und Stahlschiffen benützt, damit es durch seine Giftigkeit den Ansatz von Organismen verhüten solle.

Quecksilberoxydulchromat, Hg_2CrO_4.

Wenn Quecksilberoxydul- oder Quecksilberoxydsalzlösungen mit einer Auflösung von Kaliumchromat versetzt werden, so entstehen ebenfalls sehr schön rotgefärbte Niederschläge, die in ihrem Aussehen dem Zinnober ziemlich nahe kommen. Am schönsten erhält man den Niederschlag durch Fällen von Quecksilberoxydulnitrat mit chromsaurem Kalium und nachherigem Auswaschen. Die Farbe ist jedoch im trockenen Zustande sowohl, als auch in Öl aufgestrichen, sehr veränderlich und zeigt sich besonders gegen schwefelwasserstoffhaltige Gase sehr empfindlich, von denen sie rasch geschwärzt wird. In Öl dunkelt sie ebenfalls sehr rasch nach. Einen technischen Wert besitzen die Quecksilberchromate deshalb nicht.

c) Rote Kupferfarben.

Ferrocyankupfer. Vandyckrot, Cu_2FeCy_6.

Diese Verbindung ist von dunkelviolettroter Färbung mit einem Stich ins Bräunliche und findet in einzelnen Fällen nur noch Anwendung in der Kunstmalerei. Der Versuch, diese Farbe auch für Anstrichzwecke in größeren Massen in die Technik einzuführen, muß als gescheitert angesehen werden, denn tatsächlich trifft man sie nur noch sehr selten in nennenswerten Mengen im Handel. Der Grund mag sein, daß die Färbung des Ferrocyankupfers sehr leicht mittels roter Eisenoxydfarben, die außerdem noch den Vorzug größerer Billigkeit und Haltbarkeit für sich haben, herzustellen ist, und daß besonders hervorragende Eigenschaften das Vandyckrot nicht besitzt. Die Farbe wird durch Versetzen einer wässerigen Kupfervitriollösung mit einer ebensolchen Lösung von Ferrocyankalium als violettroter Niederschlag erhalten, der ausgewaschen und getrocknet wird. Der Kupfervitriol soll wegen der gleichzeitig möglichen Berlinerblaubildung unbedingt eisenfrei sein, weshalb man hier am zuverlässigsten schwedischen Kupfervitriol verwendet. — Nach einer anderen Vorschrift entsteht ein verhältnismäßig schönes Vandyckrot, wenn man 37,5 Ferrocyankalium in heißem Wasser löst, vorsichtig mit 3,75 Ammoniakflüssigkeit versetzt und das Gemisch nach einigem Stehen mit einer Lösung von 23,0 Kupfervitriol unter lebhaftem Umrühren fällt. Der Niederschlag wird dann einigemal ausgewaschen und getrocknet. Kupferammoniumsulfat mit Ferrocyankalium gefällt bei etwa 170° C. ergibt Kupferviolett (Guyards Violet), das bei höherer Temperatur bläulicher wird und stark deckt.

d) Rote Antimonfarben.

Antimonzinnober,

$Sb_6S_6O_3$, Antimonoxydsulfid (nach anderen Sb_2S_3).

Obgleich auch diese Farbe ihre frühere Bedeutung für die Farbentechnik, die heute weit lebhafter gefärbte und besser haltbare Produkte aus Teerfarbstoffen kennt, verloren hat, so möge die Darstellung des Antimonzinnobers des Interesses halber hier doch eine kurze Beschreibung finden.

Das zur fabrikmäßigen Herstellung des Antimonzinnobers von E. Kopp (Dingl. Journ. CLIV, S. 296) angegebene Verfahren gründet sich auf die Zersetzung des unterschwefligsauren Kalkes durch Antimonchlorid und Erhitzen der entstandenen klaren Flüssigkeit auf 60—70° C., wobei dann die allmähliche Abscheidung der roten Farbe in Form eines zarten, weichen Pulvers erfolgt. Die Arbeitsweise kann durch ein System von Bottichen, welche 2000 bis 3000 Liter zu fassen vermögen, zu einer ununterbrochenen gestaltet

werden. Die Bottiche sind etwa in Meterhöhe über dem Fußboden aufgestellt und sämtlich mit einer Vorrichtung zum Erhitzen der Flüssigkeiten ausgestattet, doch so, daß der Dampf nicht direkt mit den Lösungen in Berührung kommt (Dampfschlangen). Dadurch wird eine Vergrößerung der Flüssigkeitsmengen durch sich kondensierenden Dampf verhindert. Die Bottiche werden zweckmäßig so aufgestellt, daß die über dem gebildeten Niederschlag befindlichen Flüssigkeiten bequem in einen tiefer stehenden, gemeinschaftlichen Sammelbottich abgelassen werden können.

Nachdem die Bottiche zu sieben Achtel ihres Inhaltes mit der Lösung von unterschwefligsaurem Kalk angefüllt sind, trägt man in den ersten Bottich die Antimonchloridlösung in Portionen von 2 bis 3 Liter ein. Es bildet sich ein weißer Niederschlag, der sich beim Umrühren der Flüssigkeiten jedoch fast augenblicklich wieder löst. Der Zusatz von Antimonchlorid wird eingestellt, wenn der Niederschlag anfängt, ein bleibender zu werden und schließlich durch seine feine Verteilung in der Flüssigkeit eine leichte Trübung hervorruft. Da das Verfahren jedoch vollständig klare Flüssigkeiten vorschreibt, so setzt man nach Eintritt dieser Trübung neuerdings so lange unterschwefligsauren Kalk zu, bis die Trübung eben wieder verschwindet. Durch Zuleiten von Dampf wird dann die Temperatur im Bottich auf 60—70° C. gebracht, wonach bei fortgesetztem Umrühren die Reaktion sehr bald eintritt: Die Flüssigkeit färbt sich nach und nach strohgelb, dann zitronengelb und schließlich rötlichorange. Sobald der Übergang in eine noch dunklere (rötlichere) Färbung bemerkbar wird, stellt man den Dampf ab und rührt nur noch kurze Zeit langsam um. Die Wärme, welche die Flüssigkeit zeigt, ist nun hinreichend, um die Reaktion zu beendigen, d. h. dem gebildeten Niederschlag seine lebhafteste Färbung zu erteilen. Würde man das Erhitzen der Flüssigkeit noch fortsetzen, so ginge die orangerote Farbe allmählich durch reines Rot in Karmoisinrot und schließlich durch Braun in Schwarz über. Hieraus ergibt sich, daß man durch Einhaltung bestimmter Temperaturen alle Färbungen zwischen Orange und Schwarzbraun erzeugen kann.

Nach dem Erkalten zieht man die über dem abgestandenen Niederschlage befindliche klare Flüssigkeit in den Sammelbottich ab, den man vorher mit einem Gemische von Schwefelcalcium beschickte. Durch diese wird die in der Mutterlauge enthaltene schweflige Säure gebunden, wobei neuerdings unterschwefligsaurer Kalk entsteht, der zur Darstellung weiterer Mengen von Antimonzinnober dient. Bei dieser Wiedererzeugung des unterschwefligsauren Kalkes hat man einen Überschuß von Schwefelcalcium zu vermeiden, da dieses mit Antimonchlorid orangegelbes, gewöhnliches Schwefelantimon (Kermes) bilden würde, das natürlich dem gleichzeitig entstandenen Antimonzinnober beigemischt bliebe und dessen Färbung ungünstig beeinflussen müßte.

Der Rückbildungsvorgang läßt sich jedoch durch den Eisengehalt des Antimonchlorides leicht regeln. Da nämlich alles Eisen in der von dem Antimonzinnober abgezogenen Flüssigkeit als Eisenchlorid gelöst vorhanden ist, so entsteht aus diesem und dem Schwefelcalcium ein Niederschlag von schwarzem Schwefeleisen, der erst dann wieder verschwindet, wenn die die schweflige Säure enthaltende Flüssigkeit im Überschuß auftritt und unterschwefligsaures Eisenoxydul bildet. Sobald diese Umsetzung eingetreten ist, muß man neuerdings unter Umrühren so lange Schwefelcalcium zusetzen, bis der Niederschlag von Schwefeleisen wieder bleibend erscheint. Dann läßt man dieses absetzen und zieht die klare Mutterlauge ab, welche vollkommen neutral reagieren soll, wenn sie wieder zum Fällen von Antimonzinnober verwendet wird.

Während der im ersten Bottich gebildete Niederschlag von Antimonzinnober sich absetzt, führt man eine gleiche Umsetzung in dem zweiten, dann im dritten Bottich aus. Unterdessen ist der erste Bottich geleert und die von da aus abgelassene Flüssigkeit im Sammelbehälter wieder in eine Lösung von unterschwefligsaurem Kalk verwandelt worden, mit welcher man nun einen neuen Ansatz ausführt usf.

Der erhaltene Antimonzinnober wird einigemal mit lauwarmem Wasser gewaschen, filtriert und bei 50—60° C. getrocknet.

Der Antimonzinnober ist im großen und ganzen eine wenig beständige Farbe. Wenn auch seine Licht- und Luftbeständigkeit nichts zu wünschen übrig lassen, so stört seine Empfindlichkeit gegen selbst sehr verdünnte Säuren und noch mehr gegen Alkalien die Anwendung als Farbe recht bedeutend. Bei höherer Temperatur geht er in Kermes über. Bei gelindem Erwärmen schwärzt er sich.

e) Rote Kobaltfarben.

Die roten oder rosa gefärbten Kobaltverbindungen haben wohl in erster Linie ihres hohen Preises wegen bislang keinen Eingang in die Technik gefunden und besitzen daher vorwiegend nur wissenschaftliches Interesse. Wenn man nach Gentele[1] das arsensaure Kobaltoxydul (Chaux métallique), das eine violette Färbung besitzt, oder den ebenso gefärbten Niederschlag, der durch Fällung eines löslichen Kobaltsalzes mit arsenigsaurem Alkali erhalten wird, längere Zeit heftig glüht, so bildet sich eine violett gefärbte Masse, die fein zerrieben ein rosenrotes Pulver darstellt. Die Farbe soll zwar weniger tief als die Krapplacke sein, sich jedoch durch noch größere Lichtbeständigkeit auszeichnen. Dieselbe Farbe hat Gentele durch Schmelzen von Chaux métallique mit wenig Borax im Porzellanofen in schön violetten, rhombischen Säulen erhalten,

[1] Gentele, Farbenfabrikation (Vieweg & Sohn, Braunschweig).

welche durch Zerreiben ebenfalls in das rosenrote Pulver verwandelt werden konnten.

Nach Salvetat erhält man ein Kobaltrosa durch Fällen einer Kobaltoxydulsalzlösung mit phosphorsaurem Natrium; der getrocknete Niederschlag ist rosa gefärbt und geht beim Glühen mehr ins Violette über.

Ein Kobalt-Magnesiarosa erhält man, wenn kohlensaure Magnesia in gefälltem, feinpulverigem Zustande mit einer Lösung von salpetersaurem Kobalt zu dünnem Brei angerührt wird. Das Gemenge wird dann getrocknet und im Tiegel geglüht und ergibt einen sehr haltbaren, schön rosenroten Farbstoff.

f) Rote Zinnfarben.

Dem Zinn begegnen wir als zinnsaurem Chromoxyd unter den roten Mineralfarben. Nach Gentele wird Kaliumbichromatlösung mit Kreide und Quarzpulver gemischt und dies gelbgefärbte Gemenge mit Zinnoxyd zusammen zu einem homogenen Brei verrieben. Dieser wird sodann getrocknet und bis zur Weißglut erhitzt. Die Schmelze wird zerrieben und das Lösliche mit Wasser ausgelaugt. Der Rückstand bildet ein dunkelrosenrotes Pulver — Pinkcolour — die als Ölfarbe, besonders als Ersatz für Krapprosa, ein geschätztes Farbmaterial ist. Die Färbung kann durch erhöhten oder verminderten Zusatz von Chromat und Kalk verschiedenartig ausfallen. Nach Schwarz soll gelatinöse Kieselsäure, mit Kaliumbichromat gemengt und geglüht, ebenfalls eine schöne Pinkcolour ergeben.

Cassius' Goldpurpur ist keine eigentliche Malerfarbe, sondern dient vorwiegend für keramische Zwecke in Porzellanmalerei und Emaille. Er besteht aus zinnsaurem Goldoxydul oder, nach anderen Forschern, aus Zinnsäure, die eine rotgefärbte Modifikation des Goldes mechanisch eingeschlossen enthält. Die Darstellung ist ziemlich umständlich und kann auf verschiedene Weise erfolgen, auch kann das Produkt in verschiedener Weise abgetönt werden.

Einen **Magnesiagoldpurpur** stellt man nach Müller durch Befeuchten von gebrannter Magnesia mit Goldchlorid dar. Das gelblich gefärbte Pulver wird getrocknet und nimmt beim Glühen eine leuchtend karminrote Färbung an. Nach demselben Autor kann man auch einen Tonerdepurpur herstellen, indem man eine alkalische Alaunlösung mit Goldchlorid versetzt; der so gewonnene Purpur ist zwar ausgiebiger, als der mit Magnesia erzielte, geht aber mehr in eine blauviolette Tönung über.

Braune Mineralfarben.

Das häufige Vorkommen oft sehr tief braun gefärbter Mineralien, die infolge ihrer meist sehr weichen Beschaffenheit eine bequeme

mechanische Verarbeitung zu Anstrich-, Tapeten-, Kunstmalerei- und lithographischen Farben ermöglichen, hat die Herstellung solcher Produkte auf künstlichem Wege als nicht lohnend und daher überflüssig erscheinen lassen. Wichtiger ist in neuerer Zeit die Gewinnung brauner Farblacke durch gleichzeitige Fällung von roten, gelben oder orangen Teerfarbstoffen mit grünen oder blauen geworden. Derartige Farben werden besonders in der Tapeten- und Buntpapierfabrikation infolge ihrer angenehmen, leuchtenden Färbung den natürlichen Erdfarben vielfach vorgezogen.

Die von verschiedener Seite vorgeschlagenen künstlich herzustellenden anorganischen Verbindungen von mehr oder weniger ausgesprochen brauner Färbung sind kaum von wissenschaftlichem Interesse und blieben bisher wenig beachtet, weshalb ein näheres Eingehen auf die fabrikmäßige Darstellung solcher Produkte hier zwecklos wäre.

Daß das geglühte Berlinerblau als Preußischbraun ein wenig verwendeter Farbstoff ist, haben wir bereits erwähnt.

Chrombraun wird durch Fällen von Kaliumbichromat mit Kupferchlorid erhalten und gibt ein warmes Tiefbraun, das zuweilen als Aquarellfarbe Verwendung findet.

Kupferbraun entsteht, wenn ein Lösungsgemisch von Kupfervitriol und schwefelsaurer Magnesia mit kohlensaurem Kali gefällt und der ausgewaschene Niederschlag geglüht wird. Als tiefbraune Farbe wird es in der Öl- und in der Wassermalerei verwendet.

Kobaltbraun entsteht durch Glühen eines Gemenges von Ammoniumsulfat, Kobaltoxydulsulfat und Eisenvitriol.

Violette Mineralfarben.

Manganviolett (Nürnberger-, Permanentviolett).

Manganviolett dürfte eine Manganmetaphosphatverbindung sein. Es entsteht durch Zusammengeben von Lösungen von Manganchlorid und Phosphorsäure. Das Gemenge wird zur Trockne gebracht und der Rückstand geschmolzen. Der fein gepulverte Glührückstand wird in einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak gekocht und die dabei entstehende Lösung vom Rückstand getrennt, wiederum eingedampft, der Rückstand geschmolzen und fein zerrieben in Wasser gekocht. Der dann verbleibende Rückstand ist das Manganviolett, welches von hoher Beständigkeit und ziemlich reiner Tönung ist. In die Praxis ist es wenig eingeführt, trotzdem es für alle Techniken der Malerei brauchbar ist.

Kobaltviolett

ist eine Abart des schon erwähnten Kobalt-Magnesiarosa. Die in der geschilderten Weise gewonnenen Farbprodukte weichen stark in der

Zusammensetzung und Abtönung ab und es scheint, daß die Anwesenheit von Aluminium einen blauen Stich, und damit eine violette Tönung verursacht. Auch die Anwesenheit von Phosphorsäure ist festgestellt worden. Auch dies Violett ist sehr beständig, selbst in der Glühhitze, aber praktisch nicht so darstellbar, daß es allgemein zugänglich gemacht werden könnte.

Schwarze Mineralfarben.

Eisenschwarz, Fe_3O_4 (Eisenoxyduloxyd).

In neuerer Zeit wird aus schwefel- oder salzsauren Abfallaugen des Eisens eine blauschwarze Eisenoxydverbindung hergestellt, der die Formel Fe_3O_4 und dieselben magnetischen Eigenschaften wie dem natürlichen Magnetit zukommen. Die Verbindung wird nach einem Dr. C. F. Wülffing patentierten Verfahren durch Fällen der obengenannten Abfallaugen mit Ammoniak erhalten, wobei zur vollständigen Oxydation des Eisens während eines bestimmten Zeitraumes Luft durch das Bad getrieben wird. Um einen Verlust des zur Anwendung gelangenden Ammoniaks zu vermeiden, muß der Fällungsprozeß in vollkommen dicht abschließbaren Apparaten vorgenommen werden. Das erhaltene Fällungsprodukt stellt einen voluminösen Niederschlag von blauschwarzer Farbe vor, der sich mittels einer Filterpresse leicht von dem als Nebenprodukt entstandenen, eine vollkommen klare Lösung bildenden Chlorammonium trennen läßt. Durch die Entstehung dieses wertvollen Nebenproduktes erscheint die technische Ausführung des Verfahrens besonders vorteilhaft.

Das Eisenoxyduloxyd wird als Schutzfarbe gegen Rostbildung empfohlen.

Aus salzsaurer Lösung des Antimonchlorürs fällt man durch Zink ein grünschwarzes Pulver: metallisches Antimon, welches Eisenschwarz genannt wird, weil es, mit Kleister auf Gegenstände von Holz, Pappe, Papier aufgetragen, diesen das Aussehen von altem Eisen verleiht.

Anhang.

Metallfarben.

Mit dieser Benennung kann man die als Streich- und Druckfarben in der Dekorationsmalerei und in der graphischen Technik in Aufnahme gekommenen gepulverten Metalle bezeichnen. Es handelt sich dabei vorwiegend um Bronzen, welche als Goldfarbe, und Aluminium, welches als sogenannte Silberfarbe sowohl trocken als auch in malfertigem oder verdruckbarem Zustande in den Handel gebracht werden. Die Bronzepulver (Staubbronze) werden aus den

Abfällen der Blattmetallfabrikation gewonnen. Die Zerkleinerung findet in Pochwerken statt und die gewonnenen Pulver werden mittels Bürstenmaschinen durch Siebe von verschiedener Feinheit getrieben und auf diese Weise sortiert. Sodann wird das Farbpulver mit Gummiwasser, Tragantschleim oder in Fetten angeteigt und in eigens zu diesem Zwecke gebauten Mahlgängen weiter aufs feinste verarbeitet. Endlich findet eine Wäsche, Schlämmung und Trocknung statt. Verschiedenartige Färbungen können durch Erhitzen (Anlauffarben) oder durch Zusatz gelöster Teerfarbstoffe erzielt werden. Die gröberen Pulver werden als Brokatfarben bezeichnet.

Die Bronzefarbenindustrie ist besonders in Nürnberg und Fürth zu Hause.

Diese Metallpulver werden je nach der Abtönung als Reichgold, Bleichgold, Zitron, Orange, Naturkupfer, Neusilber, Silberflora usw. bezeichnet und entweder trocken durch Aufstäuben auf eine durch Druck oder Pinselaufstrich hergestellte haftende Unterlage (Firnis, Lack usw.), oder in angeriebenem Zustande als Wasser-, Öl- oder Harzlackfirnisfarbe, sogenannte flüssige Bronzen, verwendet. In der graphischen Industrie sind Bronzefarben für Buch- und Steindruck, verdruckbar angerieben, neuerdings besonders viel verwendet als Ersatz für das bisher geübte Pudern.

Nach Ver. Staat. Pat. 884475 vom 14. April 1908 für F. Dörflinger, Niagara Falls, N.-Y., besteht eine gebrauchsfertige Bronzefarbe aus einem metallischen Goldbronzepulver und der Lösung eines kolloiden organischen säureesterhaltigen Gemisches. Als letztere kann Celluloseacetat in Aceton gelöst benützt werden. Nach Aufstrich der Farbmischung entsteht infolge Verdunstung des Lösungsmittels ein fester Überzug.

Unter der Bezeichnung Backo haben die Farbenfabriken von Bayer & Co. ein Material in den Handel gebracht, das aus Baumwollfäden besteht, die mit einem Gemenge von verschiedenfarbigen Bronzen mit Acetylcellulose überzogen sind und für Gewebe und Posamenten Verwendung finden.

Es ist nicht unwahrscheinlich, daß die Ägypter schon um 1000 v. Chr. Bronzefarben (gemahlenes Blattgold) kannten. Der Papyrus Leyden (3. Jahrh. n. Chr.), die Handschrift des Heraklius und die Mappae claviculae (10. Jahrh.) geben Vorschriften zum Feilen, Mahlen, Amalgamieren von Blattgold. Theophilus beschreibt 1200 ausführlich mehrere Bronzefarben-Mahlwerke. Die erste Bronzefarbenfabrik errichtete Georg Benda 1826 in Fürth[1].

---

[1] Geschichtliches und Technisches über Bronzefarben. Farbe und Lack 1921. — Bronze-, Atlas- und Reflexfarben, Farben-Ztg. 1919/20. Ullmann. Enzyklopädie der technischen Chemie, Band III.

Dritter Teil.

Schwärzen und Ruße.

Allgemeines.

Bei nahezu allen in der Natur vorkommenden schwarzen Farbenmaterialien ist der Kohlenstoff das färbende Prinzip, und zwar ist es eine ganz besondere Modifikation des Kohlenstoffs, die amorphe, welche ihn für diese Zwecke geeignet macht. Es ist bekannt, daß der Kohlenstoff in drei allotropen (d. h. verschieden gestalteten) Formen in der Natur auftritt; nämlich in der glasklaren, regelmäßig kristallisierten als Diamant, sodann in einer kristallinischen, d. h. unregelmäßig blätterig, schieferig metallartig sich repräsentierenden, grauglänzenden bis schwarzen Form als Graphit und endlich in der amorphen gestaltlosen als Kohle (Braunkohle, Steinkohle, Torf).

Uns interessieren für die Zwecke der Farbentechnik nur die beiden letzten Formen, und soweit der in der Natur sich findende Kohlenstoff in Betracht kommt, auch nur in sehr beschränktem Umfange. In Deutschland und in der Schweiz, Italien, Frankreich finden sich zwar Lager von Mineralien, welche amorphen Kohlenstoff in einer Form enthalten, daß sie nach Reinigung und geeigneter Bearbeitung durch Mahlen und Schlämmen als Farbmaterial brauchbar werden, aber eben diese zeitraubende, umständliche und deswegen kostspielige Bearbeitung ist es, welche einer zweckentsprechenden rationellen Nutzbarmachung dieses Materials entgegensteht, nachdem die Technik in der Lage ist, künstlichen amorphen Kohlenstoff in fast unbeschränkten Mengen, in besserer Eignung für Farbzwecke und zu sehr billigem Preise herzustellen.

Abgesehen vom Graphit, der in den Bleistiften in der Hand jedermanns täglich Verwendung findet, kommt daher der natürliche Kohlenstoff für Farbzwecke überhaupt nur wenig in Betracht. Um so größer ist die Bedeutung, die er in den künstlichen Farbprodukten gewonnen hat, welche wir als Schwärze und Ruß kennen.

Chemisch reiner amorpher Kohlenstoff hat kein technisches Interesse. Er kann am zweckmäßigsten aus Ruß oder möglichst aschefreien Kohlen, wie z. B. Zuckerkohle, durch Ausziehen mit Säuren und Alkalien und Erhitzen des getrockneten Rückstands im Chlorstrom gewonnen werden. Hierbei entweicht der Wasserstoff als Chlorwasserstoff und die event. noch vorhandenen Mineralbestandteile gehen in Chloride über.

Für die technische Herstellung des amorphen Kohlenstoffs kommen im wesentlichen 3 Verfahren in Betracht.

1. Erhitzen organischer Verbindungen unter Luftabschluß.

Unterwirft man organische Verbindungen einer trockenen Destillation, d. h. erhitzt man sie unter Luftabschluß, so hinterbleibt amorpher Kohlenstoff zusammen mit den Aschebestandteilen, während die in den Verbindungen enthaltenen anderen Elemente, insbesondere Wasserstoff und Sauerstoff, in Form von Wasser und flüchtigen Kohlenstoffverbindungen entweichen. Bei Verwendung von Holz entsteht hierbei Holzkohle, Braunkohle liefert beim Schwelen Grudekok, Steinkohle gibt beim Erhitzen Kok, Torf liefert Torfkok, und bei der Raffinierung von Erdöl entsteht Erdölkok.

Während die Verkohlung vorstehender Materialien zum Teil wegen der gleichzeitigen Bildung wertvoller Destillationsprodukte vorgenommen wird, wobei der Destillationsrückstand hauptsächlich als Brennmaterial oder für metallurgische Zwecke Verwendung findet, wird die Verkohlung gewisser Hölzer und tierischer Abfälle wegen der besonderen Eigenschaften der entstehenden Kohle vorgenommen. Diese Kohlen können sowohl als Farbe wie auch als Entfärbungsmittel benutzt werden.

Neben dem physikalischen Wege der Verbrennung läßt sich die Verkohlung bzw. Zersetzung organischer Substanzen auch auf chemischem Wege erzielen, z. B. durch Behandeln mit konz. Schwefelsäure oder mit starken Lösungen von Salzen (Chlorzink). Auch dieser Verkohlungsprozeß, der feinere und reinere Produkte deshalb liefert, weil dabei die Aschebestandteile teilweise oder vollkommen aufgelöst werden, findet da, wo er seiner höheren Kosten wegen nicht ausgeschlossen ist, technische Verwertung.

2. Unvollständige Verbrennung von Kohlenwasserstoffen.

Läßt man gasförmige, flüssige oder feste Kohlenwasserstoffe bei ungenügendem Luftzutritt verbrennen, so findet Abscheidung von fein verteiltem Kohlenstoff in Form von Ruß statt.

3. Spaltung organischer Verbindungen.

Diese Herstellungsart von amorphem Kohlenstoff gründet sich auf die von Berthelot beobachtete Zersetzung von Acetylen in Kohlenstoff und Wasserstoff unter dem Einfluß des elektrischen Funkens.

Ruß ist nahezu reiner amorpher Kohlenstoff, der durch Verbrennung von Kohlenstoffverbindungen gewonnen wird, die keinerlei anorganische, feuerbeständige Bestandteile enthalten, so daß der künstlich hergestellte Ruß also beim Glühen keine oder nur ganz minimale Mengen von Asche hinterläßt. Die Schwärzen stellen dagegen ein inniges Gemenge von Kohle mit anorganischer Substanz dar, wie es entsteht, wenn man Stoffe tierischen oder

pflanzlichen Ursprunges, welche sich aus Kohlenstoff- und anorganischen Verbindungen zusammensetzen, bei beschränktem Luftzutritt so verbrennt, daß die Kohle nicht zu Kohlensäure umgewandelt, sondern innerhalb der Verbindung als solche abgeschieden wird. Dieser Vorgang vollzieht sich z. B. bei der Herstellung von Holzkohle. Die Schwärzen hinterlassen also, wenn man sie bei Luftzutritt einer Glühbehandlung bis zum völligen Verbrennen der Kohle unterwirft, einen Aschenrückstand.

Die Beobachtung, daß eine Flamme unter gewissen Bedingungen, welche sowohl von der Art der Verbrennung als auch von dem zur Verbrennung gelangenden Material abhängig sind, Kohle, Ruß abscheidet, hat man schon im frühesten Altertum gemacht, und sich des auf diese Weise gewonnenen schwarzen Farbstoffes bedient.

Als Farbstoff stellt der reine Kohlenstoff ein geradezu ideales Material dar. Er ist so gut wie absolut beständig gegen alle Einflüsse, nicht nur von Luft und Licht, sondern auch gegenüber den chemischen Wirkungen von Säuren, Alkalien, Alkoholen, Ölen usw., löst und entfärbt sich also nicht und wird nur bei ganz hohen Temperaturen zerstört. Der amorphe Zustand gestattet eine außerordentlich innige Verteilung und Verreibung in Vehikeln (Firnissen, Ölen, wässerigen Malmitteln usw.) aller Art und bewirkt eine außerordentlich intensive Farb- und Deckkraft. Kohle läßt sich nicht nur mit allen Bindemitteln und Farben zusammenmischen, ohne auf diese zu wirken oder selbst Änderungen zu erleiden, sondern kann auch unter allen in der Technik vorkommenden Bedingungen und Methoden — vom Glühen abgesehen — verarbeitet werden, wobei der billige Herstellungspreis der Farbkohle, in ihren gewöhnlichen Sorten wenigstens, noch von besonderer Bedeutung ist.

a) Die Schwärzen.

Das Verfahren, nach welchem die moderne Technik die Schwärzen herstellt, ist das der sogenannten trockenen Destillation. Wenn flüchtige organische Verbindungen — Alkohol, Benzol, Äther, auf ihren Siedepunkt erhitzt werden, so verflüchtigen sie sich, ohne eine chemische Veränderung, eine Zersetzung zu erleiden, und man kann sie durch geeignete Vorrichtungen wieder als das auffangen, was sie vor dieser Behandlung — die wir als Destillation bezeichnen — waren. Nur wenn die Dämpfe stark unter Druck über den Siedepunkt erhitzt werden, findet eine Zersetzung statt.

Erhitzt man nichtflüchtige organische Substanzen in geschlossenen Retorten, so zersetzen sie sich, d. h. es findet eine Veränderung in der gegenseitigen Bindung und Lagerung der Atome statt, in deren Folge sich Wasser und gewisse flüchtige Kohlenstoffverbindungen (Essigsäure, Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoffe) in Form von Gasen und öligen und harzigen Produkten usw. entbinden

und elementare Kohle, Kohlenstoff, abgeschieden wird. Dieser letztere Vorgang wird als trockene Destillation bezeichnet und nach ihm stellen wir unsere Schwärzen her. Selbstverständlich erfordert auch er, wie alle fabrikatorischen Verfahren, eine sachgemäße Ausführung. Je nach dem zu verkohlenden Material müssen die Destillationsapparate ausgewählt und muß die einzuhaltende Temperatur bestimmt werden. Diese darf vor allen Dingen nicht zu hoch steigen, da sie sonst ein Zusammensintern, ein Hart- und Glasigwerden des Glühproduktes bewirken würde, was den Zerkleinerungsprozeß nachteilig beeinflußt. Im Gegenteil ist der Verlauf so zu leiten, daß er eine poröse, lockere, leicht zu zerkleinernde Masse liefert. Auch wird durch zu hohe Erhitzung die quantitative Ausbeute beeinträchtigt, denn nach dem mechanisch gebundenen Wasser entweichen aus dem zu destillierenden Material die öligen und teerigen Zersetzungsprodukte, und nach diesem beginnt bei weiterer Erhitzung der Zerfall der kohlenstoffhaltigen Verbindungen, wobei Kohlenoxyd, Kohlensäure und auch Kohlenwasserstoffe entweichen. Es wird also in solchem Falle eben das Material, welches man eigentlich gewinnen will, zerstört. Es ist daher begreiflich, daß man aus demselben Rohmaterial bei Erhitzung auf verschiedene Temperaturen verschiedenartige Glühprodukte erhält. Anderseits erfordern verschiedenartige Rohmaterialien aber wiederum verschiedene Temperaturen zur Zersetzung und zur Erlangung brauchbarer Produkte; auch sind die Apparate, in denen gearbeitet wird, nicht immer dieselben.

Die nach dem einen oder anderen der drei vorhin erwähnten Verfahren gewonnenen Produkte zeigen nicht nur in ihrem Aussehen und ihrer Farbtiefe, sondern auch in ihren übrigen Eigenschaften, Deckkraft usw., ganz erhebliche Unterschiede, die wiederum ihre sehr verschiedenartige Verwendung in der Technik bedingen. Gegenüber den Verkohlungsprodukten besitzen die nach dem zweiten und dritten Verfahren erzeugten Rußarten durchweg eine bedeutend höhere Deckfähigkeit, eine Erscheinung, welche in der feineren Verteilung, die bei ersteren nur durch mechanische Bearbeitung und daher nur unvollkommen erzielt werden kann, bei letzteren aber eine natürliche Folge ihrer Darstellungsweise ist, ihren Grund hat. Die Ruße finden daher, je nach den zu ihrer Herstellung verwendeten Rohprodukten und ihrem davon abhängigen Aussehen und Handelswerte, sowohl Anwendung zum gewöhnlichen Anstriche, als Farbmaterial für Wichse, Gummischuhe, Buntpapier usw., als auch zu den feineren und feinsten graphischen Arbeiten, wie Buchdruck, Illustrationsdruck, Lithographie usw.

Als mindestwertige Schwärze kommt die aus bituminöser Braunkohle gewonnene in Betracht. Die Rückstände, welche als tiefschwarze Masse bei der Gewinnung von Braunkohlendestillaten und Paraffin in Thüringen, bei Halle, Aschersleben usw. gewonnen werden, die sog. G r u d e, ferner die in Messel bei Darmstadt von der

Schieferöldestillation herrührenden Rückstände liefern nach entsprechender Behandlung erhebliche Mengen schwarzen Farbpulvers, das besonders in Mischung mit Kalkfarben zum Maueranstrich verwendet wird. Auch manche Sorten erdiger Braunkohle werden bei Kassel und in Nassau zu Farbpulvern verkokt, und aus Nordamerika wird als Tennessee-Mineralschwarz ein durch Glühen von bituminösem Schiefer unter Luftabschluß erhaltenes Produkt nach Deutschland eingeführt. In den meisten Fällen werden die hier genannten Rückstände der Destillations-, Schwel- und Verkohlungsverfahren von einigen wenigen Sonderfabriken aufgekauft, welche sich mit deren Umarbeitung auf Farbmaterial befassen.

Grossheim stellt nach D.R.P. 29711 aus gemeiner erdiger Braunkohle eine Schwärze her, welche als Öl- und als Wasserfarbe gut brauchbar, deckend und ausgiebig sein soll. Er preßt die Kohle zu Briketts, erhitzt sie unter Vermeidung der Verbrennung bis zur Weißglut, bewirkt dann durch Eintauchen in Wasser eine plötzliche Abkühlung und zerkleinert dann den fest zusammengesinterten Glührückstand.

Unter spanischer oder schwarzer Kreide versteht man einen Tonschiefer, der durch kohlige und metallische Stoffe schwarz oder blauschwarz gefärbt ist. Die beste Sorte findet sich in Spanien, aber auch Italien, die Schweiz und Deutschland (bei Bayreuth und Osnabrück) liefern brauchbare Funde. Auch Blätter- und Papierschiefer, tonige, mit Bitumen stark durchtränkte Schiefer finden Verwendung. Ferner werden Treber und Hefe, von der Weinbereitung übrigbleibend, Melasse, Obstkerne, Nußschalen, Korkabfälle, Ölkuchen, Hopfenrückstände von der Brauerei, Kastanien, Knochen und Elfenbein, verschiedene Holzsorten usw. auf Schwärze verarbeitet, deren Produkte dann als Rebenschwarz, Drusenschwarz, Kernschwarz, Spanischschwarz, Beinschwarz, Elfenbeinschwarz, Holzkohle[1] auf den Markt kommen, aber nicht immer wirklich das sind, was sie ihrem Namen nach sein sollten.

Der Umstand, daß einmal diese Kohlen- und Ölbearbeitungsrückstände jederzeit in unbeschränkten Mengen und zu sehr mäßigen Preisen zu haben sind und daß die Verfahren zur Gewinnung kornfeinster und reiner Farbprodukte weit fortgeschritten sind, hat zur Folge gehabt, daß die aus anderen Rohmaterialien gewonnenen Schwärzen, soweit sie als Farbmaterial in Betracht kommen, allmählich immer weiter in den Hintergrund getreten und daß die auf das verwendete Rohmaterial begründeten Sortenbezeichnungen nicht mehr immer zuverlässig sind, sondern nur als allgemeine Qualitätsbezeichnungen aufgefaßt werden müssen.

Aus wirklichem Elfenbein, d. h. Abfällen, wird wohl nur sehr wenig Schwärze hergestellt, Treber und Hefe sind als Viehfutter

[1] Farbenzeitung 1919/20.

besser zu verwerten, und gegenwärtig hat man gelernt, die verschiedenen Kohlensorten, je nach ihren natürlichen Eigenschaften, derart für die Schwärzefabrikation zu verwenden, daß die erwähnten Benennungen im allgemeinen nicht mehr als Bezeichnung des Rohmaterials, sondern als Qualitätsgrad der betreffenden Schwärzesorte aufzufassen sind.

Das Holz ist aus Zellen und Gefäßen aufgebaut, welche aus Zellstoff, $C_6H_{10}O_5$, bestehen und den Pflanzensaft enthalten. Der Wassergehalt der verschiedenen frischgefällten Holzarten beträgt von 18,6—45,2%, während lufttrockenes Holz nur 12—20% Wasser enthält. Der chemischen Zusammensetzung nach enthalten die europäischen Holzarten durchschnittlich: 50% Kohlenstoff, 6% Wasserstoff, 43,5% Sauerstoff, 0,1% Stickstoff und 0,4% Asche. Wenn Holz über 150° C. erhitzt wird, so tritt dessen Entgasung ein, es entweichen Wasser, Kohlensäure, Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoffe, Methylalkohol, Essigsäure usw., während die zurückbleibende Kohle mit steigender Temperatur kohlenstoffreicher wird. Die Ausbeute an Holzkohle beträgt, je nach der betreffenden Holzart (bei der trockenen Destillation), 26—32% vom Gewichte des lufttrockenen Holzes. Laubhölzer geben geringere Ausbeute als Nadelhölzer, Astholz und Rinde mehr als Stammholz, und bei zu schneller Verkohlung entstehen mehr Gase auf Kosten der Ausbeute an Holzkohle, und diese ist zudem mehr hygroskopisch.

Ursprünglich wurde die Schwärzefabrikation nach Art der Meilerverkohlung betrieben, eine Methode, die mancherlei Nachteile mit sich brachte und besonders keine Gewähr bot, ein nicht verunreinigtes Produkt zu liefern. Auch massiv gemauerte Verkokungsöfen ergaben keine befriedigenden Resultate, weil in ihnen eine überall gleichmäßige Erhitzung des Materials nicht zu erreichen ist.

Man wählte daher zunächst dasselbe Verfahren, welches zur Gewinnung der Knochenkohle dient, das ist das Erhitzen in Töpfen.

In einen einfachen Kalzinierofen (Fig. 68), der innen 1½ bis 2 m im Quadrat Grundfläche und 2½—3 m Höhe besitzt, werden die mit dem zu verglühenden Material gepackten Töpfe auf einen ziemlich weiten Rost eingestellt. Die Töpfe sind ca. 40—45 cm hoch, ca. 25 cm unten, 35 cm oben weit, mit Deckeln versehen, welche am Rande mit Lehm, Ton oder ähnlichem Material verstrichen sind. Man stellt 200 bis 300 Töpfe neben- und übereinander so auf, daß sie sich nicht zu eng berühren, verschließt sodann die Beschickungsöffnung luftdicht und feuert den Ofen von unten allmählich so an, daß in etwa 20 Stunden Dunkelrotglut im Innern erreicht wird. Die Destillationsprodukte entbinden sich aus den Topffüllungen, entweichen durch die Undichtigkeiten des Deckels und verbrennen zum Teil, so gleichzeitig als Heizmaterial dienend. Die Feuer- und Verbrennungsgase umspielen die Töpfe und ziehen durch die Esse oben aus dem Ofen ab. Die Erhitzung des

gesamten Materials ist so eine vollkommen gleichmäßige. Sie wird etwa 6 Stunden auf Dunkelrotglut erhalten, und dann der Ofen der langsamen Abkühlung überlassen. Diese muß unter sorgfältigem Abschluß der Luft erfolgen, weshalb alle Öffnungen nicht nur des Ofenraumes selbst, sondern auch die Feuerungstüren und die Essenschieber geschlossen werden.

Alle frisch geglühten Kohlen haben die Eigenschaft, sich selbst zu entzünden, wenn sie, nach dem Glühen in hermetisch verschlossenen Gefäßen aufbewahrt, plötzlich mit der Luft in Berührung gebracht werden, sie sind Pyrophore, wie der wissenschaftliche Ausdruck lautet. Bei der Entleerung der Töpfe, die erst nach mehreren Tagen nach völliger Auskühlung erfolgt, ist daher sorgfältig zu verfahren.

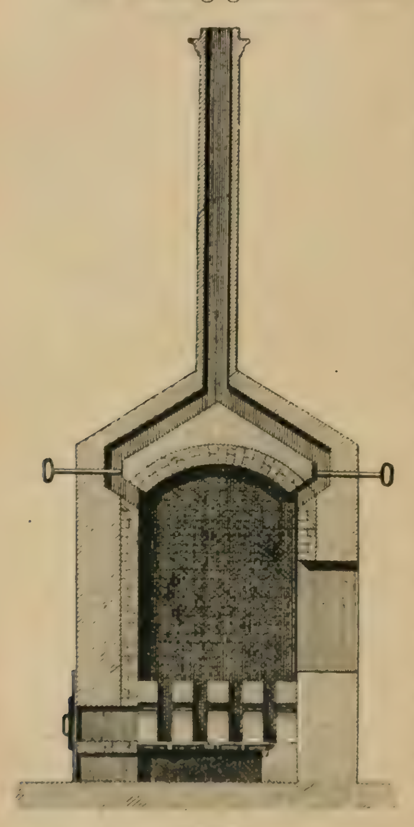


Fig. 68.

Der Betrieb dieser Öfen liefert zwar bei sachgemäßer und aufmerksamer Behandlung vollkommen befriedigende Resultate, aber er ist sehr zeitraubend und auch insofern kostspielig, als er einen verhältnismäßig großen Aufwand an Feuerung und Zeit erfordert. Auch muß das Topfmaterial öfters erneuert werden.

Die Bestrebungen der Techniker richteten sich daher darauf, sich von dem Topfsystem frei zu machen und den Betrieb zu einem ununterbrochenen zu gestalten. Diesen Zweck erfüllen die sogenannten Retortenöfen, welche nach verschiedenen Gesichtspunkten — liegende und stehende Retorten, direkte Feuerung oder Heizung mit überhitztem Dampf usw. — ausgeführt und versucht worden sind.

Einen Retortenofen, wie er für die Schwärzefabrikation vielfach Verwendung findet, stellt Fig. 69 dar. Im Feuerraum F befindet sich ein für Braunkohle geeigneter Treppenrost T, an den sich unten ein kleiner Planrost P anschließt. O ist der Füllkasten. Vom Rost treten die Flammen in den Glühraum C, welcher oben und unten durch 3—4 cm dicke Eisenplatten, an den Seiten durch feuerfestes

Mauerwerk begrenzt wird. Die obere Eisenplatte E und die untere Eisenplatte D enthalten je 5—6 kreisrunde Öffnungen, in welchen die Retorten K oben und die Kühlzylinder J durch übergreifende Flanschen eingehängt werden.

Die Retorten sind gewöhnlich einfache, gußeiserne, 1,70 m lange und ca. 220 mm weite starkwandige Röhren, doch stellt man neuerdings auch Retorten aus Schamotte von größerem Durchmesser her. Oberhalb der Glühkammer ist ein ebenfalls dicht von der Luft abgeschlossener Raum R, durch den in jede Retorte ein trichterartig verjüngtes Eisenblechrohr L führt, welche Röhren oben in einen Kasten M münden. Dieser Kasten nimmt das Rohmaterial auf, welches durch die Trichterröhren mit Krücken in die Retorten gefüllt und lose eingedrückt wird. Die Verlängerung der Retorten

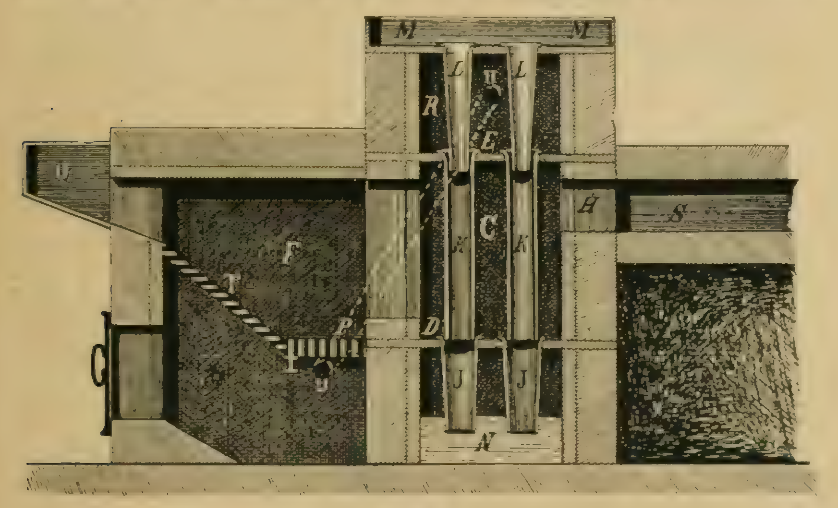


Fig. 69.

nach unten bilden die Kühlröhren J, in welche die Retorten genau hineinpassen, und die, etwa 0,83 m lang, unten ca. 15 cm tief in Wasser eintauchen, das in einem unter dem Glühraum befindlichen Kasten immer möglichst auf gleicher Höhe erhalten wird.

Die Heizgase aus dem Glühraume entweichen durch mehrere schmale und hohe Öffnungen H in einen wagerecht angelegten, 5 bis 6 m langen Fuchs S; die durch diesen abziehende Wärme kann nutzbar gemacht werden, um die über dem Fuchs gelegene Fläche zum Trocknen des Rohmaterials dauernd warm zu halten.

Der Arbeitsgang ist nun der folgende. Aus dem Kasten M wird durch die Trichter L das Rohmaterial in die Retorten K gestopft und hier geglüht, worauf das fertige Glühprodukt dann durch die Kühlzylinder J in den Wasserkasten N fällt. Während des Glühens ent-

binden sich die Gase aus dem Rohmaterial, welche unten aus den Retorten durch die Kühlzylinder, des Wasserabschlusses wegen, nicht entweichen können. Sie nehmen ihren Weg durch die ringförmige Lücke, welche zwischen der Mündung des Trichters und der Innenwand der Retorten etwa 5 mm weit verbleibt, treten in den schon erwähnten abgeschlossenen Raum P, aus dem sie durch das Rohr U unter den Planrost geführt und, diesen durchziehend, verbrannt werden. Unter der Kühlzylindermündung auf dem Boden des Wasserkastens N sammelt sich ein Haufen fertigen Glühproduktes, der, die Öffnung verstopfend, das zu schnelle Herausfallen des Retorteninhaltes hindert und nach Bedarf beiseite geschoben wird, um neues Glühprodukt aus den Retorten herauszulassen.

Der hier geschilderte Typ eines Glühofens, wie er für die Herstellung von Knochenkohle und von Schwärzen Verwendung findet, erfährt in der Bauweise und in der Zahl der Retorten mancherlei Abänderungen. Einzelne Systeme ähneln bezüglich der Retorten den Apparaten für die Leuchtgasfabrikation. Es werden über- und nebeneinanderliegende Retorten verwendet, welche außerdem mit Vorlagen zur Gewinnung der bei der Destillation entstehenden Nebenprodukte versehen sind. Die Retorten werden auch aus Schamotte hergestellt.

Wo Großbetrieb in Frage kommt, werden zusammengesetzte Anlagen errichtet, welche aus drei Retorten — zwei unten und eine darüberliegende — in einem gemeinsamen Ofen bestehen. Die Retorten sind etwa 2—3 m lang und haben einen Durchmesser von 25—35 cm. Sie sind hinten geschlossen und werden von vorn beschickt und entleert. Aus jeder Retorte führt ein Abzugsrohr für die Verbrennungsgase in eine gemeinsame, Teer und Wasser aufnehmende Vorlage, deren Füllung durch fließendes Wasser auf gleicher Füllung erhalten wird. Die hier nicht verdichteten Gase werden durch ein längeres Rohr aus der Vorlage in eine Kondensations- und Absorptionsanlage — diese letztere, für das entbundene Ammoniak bestimmt, besteht in mit Schwefelsäure gefüllten Vorlagen — geleitet, und die aus dieser heraustretenden Gase können, wenn sie reichlich genug sind, in Gasbehältern gesammelt, als Beleuchtungsmaterial Verwendung finden, andernfalls leitet man sie unter die Feuerung als Heizmaterial zurück.

Der Brand einer Retorte dauert etwa 6 Stunden. Beim Entleeren wird der ganze glühende, zum Teil noch brennende Inhalt einer Retorte in einen hohen Eisenblechzylinder ausgekrückt, dessen Deckel schnell mit Lehm luftdicht verschlossen wird. Die Kühlzylinder werden im Freien aufgestellt, und erst entleert, nachdem sie völlig ausgekühlt sind. Die entleerte Retorte wird sofort wieder gefüllt. Es versteht sich von selbst, daß das Füllen und Entleeren der Retorten mit der allergrößten Schnelligkeit geschehen muß, um nicht durch die Einwirkung des Luftsauerstoffes eine Verbrennung herbeizuführen. Aus diesem Grunde ist auch vorzuziehen, die fertig

gebrannte Kohle, statt in leeren Kästen oder Zylindern, in Wasser aufzufangen, wenn auch diese Methode eine nachträgliche Trockenarbeit erfordert.

Des weiteren ist zu beachten, daß beim Glühen der Schwärzen die Temperatur nur so weit getrieben werden darf, als es eben zur Zersetzung der organischen Substanz notwendig ist, d. h. also die dunkle Rotglut nicht überschritten werden soll. Die Retorten sind daher auch nicht mit der hitzigen Steinkohle, sondern mit Braunkohle oder Torf zu befeuern.

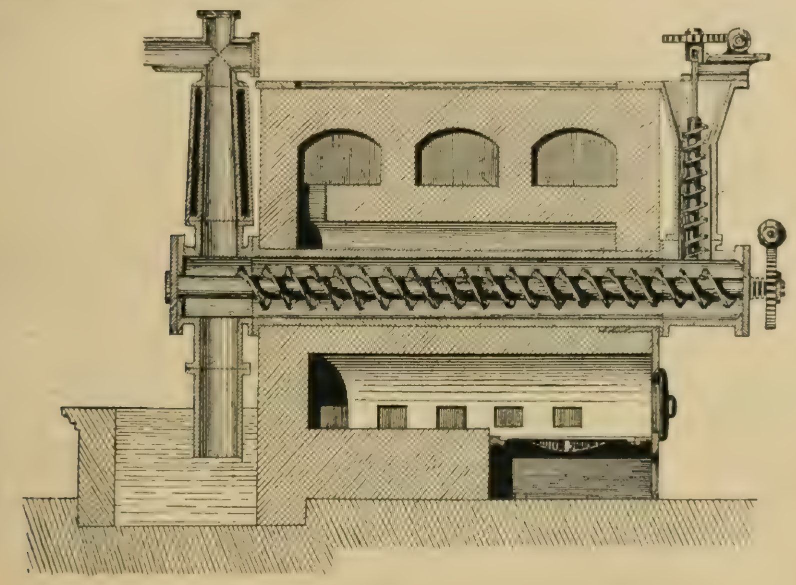


Fig. 70.

Halliday hat einen Verkohlungsapparat für zerkleinertes Material angegeben, welcher einen ununterbrochenen Betrieb ermöglicht, ohne daß das Produkt mit der Luft in Berührung kommt. In einer liegenden Retorte (Fig. 70) befindet sich eine Transportschnecke, deren Drehungsgeschwindigkeit genau geregelt werden kann. Das Rohmaterial wird auf der einen Seite in die Retorte eingefüllt und unter unausgesetzter Bewegung und Mischung durch die Schnecke an das andere Ende der Retorte geführt, wobei alle Anteile mit der glühenden Wand in Berührung kommen, ohne durch allzu lange Berührung und Überhitzung verkokt zu werden. Am anderen Ende der Retorte befindet sich je ein nach oben und nach unten abzweigender Rohrstutzen. Durch den oberen ziehen die Verbrennungsgase ab, und der untere taucht in einen Wasserbehälter, in dem die fertige Kohle beim Hineinfallen gelöscht wird Es ist leicht verständ-

lich, daß dieser Apparat vor den anderen sehr wesentliche Vorzüge aufweist, Voraussetzung ist jedoch, daß ihm das Rohmaterial in sorgfältig zerkleinertem Zustande zugeführt wird. Je nach der Eigenart des zur Verarbeitung gelangenden Materials wird die Geschwindigkeit der Schnecke eingestellt, so daß das Material nur so lange und so stark erhitzt wird, als es die Verkohlung gerade erfordert. Die Retorte wird in ihrer ganzen Länge geheizt, unten durch die direkte Feuerung, oben durch die abziehenden Feuergase.

Um Überhitzung zu vermeiden, welche bei direkter Feuerung leicht eintreten und dann die weiche poröse Kohle in harten graphitartigen Koks verwandeln kann, hat man Retorten gebaut, welche entweder mit Heizgasen oder mit überhitztem Dampf geheizt werden.

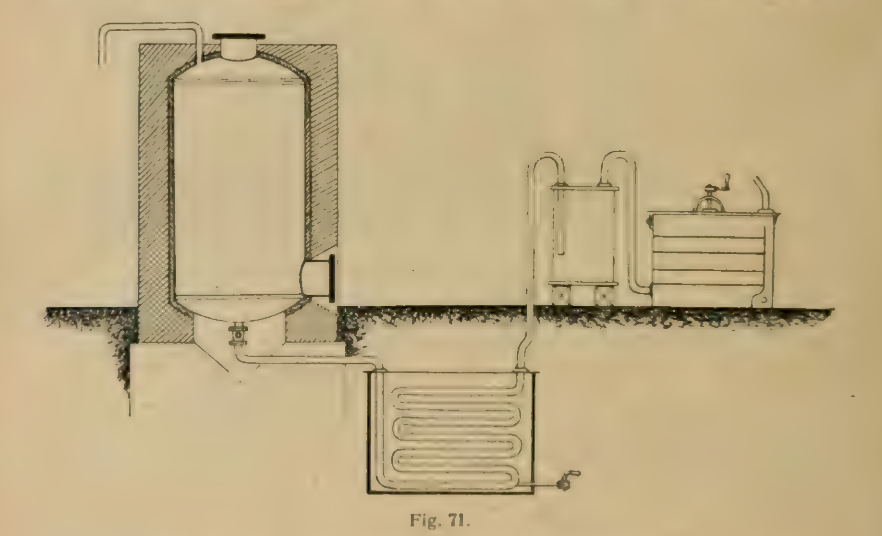


Fig. 71.

Für Heizgase ist die Retorte von Nepp bestimmt, welche in einem eisernen Zylinder besteht, der in eine Schamotteretorte eingesetzt ist, und die beide auf einen Rahmen von Gußeisen aufmontiert sind. Zwischen den Wänden der ineinandergestellten Retorten ziehen die Heizgase. Die beiden Retorten können oben geöffnet werden, indem ihre beiden Deckel an einem Handgriff befestigt sind. Die fertig geglühte Füllung wird unten mittels eines Schiebers aus der Retorte entleert und fällt zunächst in einen luftdicht abgeschlossenen Blechbehälter, in dem die Kohle abkühlt, bevor sie in das Aufbewahrungsgefäß zum völligen Auskühlen gelangt. Am oberen Ende der Retorte führt ein Stutzen die sich bei der Verkohlung bildenden Gase ab.

Für das Arbeiten mit überhitztem Wasserdampf hat Zwillinger eine Retorte (Fig. 71) gebaut, welche, aus Schmiedeeisen gefertigt, in einen Isoliermantel eingesetzt ist. Die Füllung geschieht

von oben, die Entleerung seitlich von unten. Der überhitzte Wasserdampf wird von oben eingeblasen und die flüchtigen Zersetzungsprodukte werden nach unten durch ein Rohr abgeführt, das mit einer Kühlschlange, einem Wasch- und Reinigungsapparat in Verbindung steht.

Die mit heißen Gasen oder Dämpfen erhitzten Apparate erlauben eine sichere Finhaltung bestimmter Temperaturen und liefern deswegen ein gleichmäßiges Produkt.

Die Frage, welche Apparate man in bestimmten Fällen anwenden soll, muß nach der Art des Rohmaterials entschieden werden. Hat man Stoffe zu verarbeiten, welche wertvolle Nebenprodukte ergeben, z. B. tierische Abfälle und andere Substanzen, welche Ammoniak, gewisse Teere usw. liefern, so wird man vorziehen, mit Dampf oder Heizgasen zu arbeiten, hat man jedoch zur lohnenden Gewinnung von Nebenprodukten, wie dies in den meisten kleineren Betrieben der Fall ist, keine Gelegenheit, so wählt man besser direkte Feuerung.

Die Behandlung, welche die fertiggebrannte Schwärze weiter erfährt, besteht in einer möglichst feinen Zerkleinerung. Zu diesem Zwecke müssen die unter Wasser aufgefangenen Produkte zunächst aufs Sorgfältigste getrocknet werden, während bei den trocken gewonnenen Sorten vor allem darauf zu achten ist, daß sie vollkommen ausgekühlt sind und die Gefahr der Selbstentzündung nicht mehr besteht.

Zunächst findet in Desintegratoren oder ähnlichen Apparaten eine gröbere Zerkleinerung der Schwärzen statt, und wenn diese erzielt ist, bringt man das Produkt auf Naßmühlen, wo es zu einem feinen, unfühlbaren Pulver vermahlen wird.

Das Filtrieren, Pressen und Trocknen des Mahlgutes findet sodann mittels derselben Apparate und maschinellen Anlagen statt, wie sie bereits früher geschildert wurden.

Besonders gereinigte Schwärzen können dadurch erzielt werden, daß man die löslichen Aschenbestandteile mit verdünnter Salzsäure auszieht oder die Kohle in schwach salzsaurem Wasser auffängt. Im allgemeinen wird aber eine derartige Behandlung der Schwärze nicht notwendig sein und findet auch der erhöhten Betriebskosten wegen nur selten statt. Bei den unter Wasser aufgefangenen Schwärzen erfolgt zudem stets ein mehr oder minder vollständiges Auslaugen der wasserlöslichen Aschenbestandteile. Das mit verdünnter Säure ausgelaugte Produkt führt den Namen Pariserschwarz.

Die Ausbeute an Schwärzen ist sowohl von dem verwendeten Material, als auch von der Art der Arbeit abhängig. Nach Illgen, Matthey und Köhler geben trockene Trester und Hefe 20—25 %, ebensoviel Braunkohle, während Lignit bis zu 50 % liefert. In größeren Betrieben sollen die Nebenprodukte — Gas, Holzessig, Pottasche, Knochenöl, Weinstein, Ammoniumcarbonat — bei fachgemäßer Aufarbeitung annähernd die Fabrikationsspesen decken können.

Zur Vervollständigung des bisher über die Schwärzen Gesagten seien hier noch einige eingehendere Angaben über die Herstellung verschiedener Schwärzesorten angefügt.

Rebenschwarz, Noir de vigne, Frankfurterschwarz[1].

In seinen reinsten Sorten ist diese Farbe das Verkohlungsprodukt der beim Lagern des Weinmostes sich absetzenden Weinhefe. Aber auch die Weintrester, das Rebenholz und die Rebenzweige hinterlassen bei ihrer Verkohlung ein gut aussehendes und ziemlich deckendes Produkt, das in Pulverform die geringeren Handelssorten des Frankfurterschwarz bildet. Durch Mischen dieser Sorten mit den aus Weinhefe gewonnenen werden die verschiedenen Zwischensorten in ihren unterschiedlichen Preislagen erhalten.

Bevor die Weinhefe zur Verkohlung kommt, wird der nach dem Abzapfen des geklärten Weines in den Fässern verbleibende trübe Rückstand — eben die Weinhefe — einer einfachen Destillation unterworfen, wobei als Destillationsprodukt der sogenannte Weinbranntwein erhalten wird, und erst die in den Destillierblasen verbleibende dicke und zähe Masse wird, wenn nötig, nach vorherigem Trocknen oder Abdampfen, einem Verkohlungsprozesse unterworfen. Diese Behandlung kann auf einfachste Weise in eisernen Kesseln, die mit Deckel und Ableitungsvorrichtungen für die Gase und Dämpfe versehen sind, vorgenommen werden. Nachdem die Hefe in den offenen Kesseln vorerst bis zur Trockne eingedampft ist, werden die Deckel aufgesetzt und bei steigender Hitze der Rückstand so lange verkohlt, bis ein Entweichen von Gasen und Dämpfen nicht mehr bemerkt werden kann. In größeren Betrieben wird die abgedampfte Weinhefe in tönerne oder eiserne Töpfe verteilt, diese bis auf eine kleine Öffnung mit Deckeln verschlossen, lutiert und in einem Ofen von ähnlicher Bauart wie die Ultramarinöfen erhitzt. Wenn aus den Öffnungen der Töpfe keine brennenden Gase mehr hervordringen, wird die Feuerung eingestellt und die Tiegel bei geschlossenem Ofen erkalten gelassen. Statt der Tiegel verwendet man in manchen Fabriken auch eiserne Zylinder oder Retorten, die durch Deckel verschlossen werden und in Reihen so in dem Ofen gelagert sind, daß ihre Mantelfläche nach allen Seiten hin der Erhitzung ausgesetzt ist. Auch diese Apparate sind mit Ableitungsrohren für die bei der Verkohlung entstehenden Gase versehen.

Beim Öffnen der erkalteten Tiegel oder Retorten findet sich eine sehr weiche und lose Kohle vor, die zur Erzielung einer handelsfähigen Ware gewaschen und nach dem Trocknen gesiebt werden muß. Die rohe Kohle enthält infolge des Gehaltes der Weinhefe an Weinstein geringe Mengen von kohlensaurem Kali (Pottasche) und Calciumcarbonat, ersteres wird durch den Auslaugeprozeß entfernt,

[1] Farbenzeitung 1919/1920.

während letzteres als in Wasser unlöslich im Rebenschwarz zurückbleibt. Obgleich auch dessen Entfernung durch Behandeln der Rohkohle mit verdünnter Salzsäure leicht erreicht werden könnte, so sieht man von dieser Behandlung doch ab, da der Gehalt des fertigen Schwarz an kohlensaurem Kalk in den meisten Fällen so gering ist, daß er das Aussehen der Farbe nicht weiter beeinträchtigt.

Auch das Frankfurterschwarz gibt, mit weißen Farben gemischt, wie die Holzkohle reine, ins Bläuliche gehende Grautöne, ist aber im Vergleich zum Kohlenschwarz von weitaus bedeutenderer Deckfähigkeit, eine Folge seiner feineren Verteilung. Außer zum gewöhnlichen Anstrich wird das Rebenschwarz in seiner feinsten Qualität auch zum Kupferdruck verwendet, ist dagegen selbst für den ordinären Zeitungs- und Plakatbuchdruck unbrauchbar. In der Kunstmalerei ist es besonders geschätzt.

Beinschwarz,

Elfenbeinschwarz, Pariserschwarz, Knochenschwarz.

Die unter diesen Bezeichnungen im Handel vorkommenden schwarzen Farben sind in reinem Zustande ausnahmslos gebrannte und feingemahlene Knochen. Deren Verkohlung ist weniger Gegenstand der eigentlichen Farbenfabrikation, sondern hatte früher den ausschließlichen Zweck der Gewinnung des Spodiums zum Reinigen des Zuckersaftes. Da hierbei die Knochenkohle nur in grobkörniger Form zur Verwendung kommen kann, bei der Bearbeitung aber feinere Abfälle nicht zu vermeiden waren, so fanden die letzteren, in ein entsprechend feines Pulver verwandelt, Absatz als gut deckende Anstrichfarben. Nachdem gegenwärtig der Verbrauch an Knochenkohle in den Zuckerfabriken ganz bedeutend abgenommen hat und in nicht allzu ferner Zeit wahrscheinlich ganz aufhören wird, ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß einmal die Notwendigkeit an die Farbenfabriken herantritt, ihren Bedarf an Knochenkohle selbst zu fabrizieren, um so mehr, als deren Verbrauch in anderen Industriezweigen (Glyzerin, Leim, Alkaloide u. dgl.) nicht sehr bedeutend ist. Aus diesem Grunde möge die Gewinnung der Knochenkohle in folgendem ausführlicher behandelt werden.

Die im Handel vorkommende Knochenkohle enthält im Durchschnitt etwa 10 % Kohlenstoff, 84 % Calciumphosphat und 6 % Calciumcarbonat, welch letztere beiden Bestandteile somit als Träger der färbenden Kohle anzusehen sind. Bevor die Knochen der Verkohlung unterworfen werden können, müssen sie erst von der ihnen anhaftenden Fettsubstanz befreit werden, weil diese die Kohle, die porös bleiben soll, mit einer Schicht dichterer Kohle, der sogenannten Glanzkohle, überziehen würde.

Die Knochen werden, zur Entfettung, mit Wasser in großen

Bottichen gekocht oder in geeigneten Apparaten ausgedämpft. In beiden Fällen scheidet sich ein großer Teil des Fettes aus, während auch ein erheblicher Teil der Knorpel als Leim in Lösung geht. Beide Nebenprodukte werden besonders weiter verarbeitet. Die entfetteten Knochen werden gewaschen und scharf getrocknet.

Nach dieser vorbereitenden Reinigung bestehen die Knochenmassen aus festen und lockeren (porösen) Knochenteilen, von welchen nur erstere zur Verkohlung geeignet sind, während die porösen, weil noch leimhaltig, entweder zur Leimfabrikation oder als Düngemittel Verwendung finden können. Die Trennung der festen Knochenteile von den porösen wird durch Vermahlen der Knochen auf großen Kollergängen vorgenommen, wobei nach kurzer Zeit die weicheren Anteile in ein feines Pulver verwandelt werden, das durch Absieben in Chasseuren von den härteren Knochen getrennt wird. Die letzteren werden zuerst in Stampfapparaten möglichst zerkleinert und gelangen, nachdem sie nochmals auf vorgenannten Kollergängen zu einem gleichmäßigen, jedoch sehr grobkörnigen Pulver vermahlen wurden, nunmehr zur Verkohlung.

Diese Behandlung geschieht entweder in Retorten, um die Nebenprodukte, hauptsächlich Ammoniumcarbonat, Knochenöl (Tieröl) usw. zu gewinnen, oder auch unter gleichzeitiger Verbrennung der Destillationsprodukte. Nach dem letztgenannten Verfahren soll man die beste Knochenkohle erhalten. Das erwähnte, von Zwillinger empfohlene und veröffentlichte Verfahren bezweckt die Verkohlung der Knochen auch mit überhitztem Dampf. Für unsere Zwecke ergibt jedoch das ältere Verkohlungsverfahren entschieden die besten Resultate. Hiernach werden eiserne Tiegel von 25 Liter Inhalt mit den entfetteten und in der vorher beschriebenen Weise zerkleinerten Knochen gefüllt und im Brennraume eines Ofens durch die Flamme eines danebenliegenden Feuerraumes erhitzt. Da die Erhitzung unter Luftabschluß stattfinden muß, so werden je zwei Tiegel übereinander gestülpt und die Fugen zwischen den Mündungen mit Lehm oder Ton verstrichen. Zu diesem Zwecke sind die nach unten kommenden Töpfe rings um die Mündung mit einem falzartigen Vorstoß versehen, in welchem der aufgestülpte Tiegel einen festen Stützpunkt findet. Kurze Zeit nach der Erhitzung springt der Ton und die aus den entstandenen Fugen austretenden Gase und Dämpfe entzünden sich und wirken als Heizmaterial. Die Beendigung der Einwirkung läßt sich an dem Aufhören der Dampfentwicklung erkennen. Man läßt dann den Ofen mitsamt dem Verkohlungsprodukt geschlossen erkalten.

In denjenigen Fabriken, welche die Herstellung eines guten Beinschwarzes besonders zu Malerzwecken betreiben, werden die zum zweiten Male auf dem Kollergange zerkleinerten harten Knochen einer nochmaligen Absiebung unterzogen und das durchs Sieb gegangene feine Knochenmehl in einer besonderen Behandlung verkohlt.

Das so gewonnene Produkt ist auch in feinster nachträglicher Vermahlung von tiefschwarzer Färbung und ausgezeichneter Deckfähigkeit. Das echte Elfenbeinschwarz wird aus den Elfenbeinabfällen der Klavierfabriken und Drechslereien gewonnen.

Das Vermahlen des Knochenschwarzes geschieht am zweckmäßigsten zuerst auf Kollergängen und danach auf Balancemühlen. Durch Sichten auf Chasseuren oder Kugelmühlen werden unter Anwendung der entsprechend weitmaschigen Siebgewebe die verschiedenen Feinheitsgrade der Handelssorten erhalten. Die genannten Vorrichtungen sind wegen der Härte der Knochenkohle mit erheblichen technischen Schwierigkeiten verbunden und verteuern das Produkt nicht unwesentlich. —

Die Schwärzen kommen als feines — in ihren besten Qualitäten unfühlbares — Pulver in den Handel, zuweilen auch zu viereckigen oder kugeligen Stücken gepreßt, und dienen in erster Linie zur Herstellung von Anstrichfarben und von Wichse, besonders für letztere in ganz bedeutenden Mengen. Zu Wasserfarben sind die Schwärzen wohl weniger geeignet, bilden dagegen, in Firnis angerieben, ein sehr sattes Schwarz, das allerdings die störende Eigenschaft besitzt, äußerst langsam zu trocknen. An sich stellen sie ein mattes, stumpfes, ziemlich schweres Pulver von mehr oder minder tiefer schwarzer Färbung und mitunter recht bedeutender Deckkraft dar.

Der in der Thüringer Braunkohlenindustrie gewonnene Braunkohlenkoks, die sogenannte Grude, gibt in feingemahlenem Zustande eine für Anstrichzwecke vortrefflich geeignete Schwärze.

Nach einem Patent von Peters lassen sich die Überreste von Lichtkohle elektrischer Bogenlampen zu sehr guter Schwärze verarbeiten Diese Lichtkohlen werden aus Graphit, Retortenkohle, Holzkohle, Petroleum- und Teerkoks, Ruß, mit Teer, Wasserglas, Pech, auch Zucker-, Sirup- oder Leimlösung als Bindemittel, und unter Zusatz von Braunstein, Borsäure, Calcium-, Strontium- oder Magnesiumsalzen hergestellt, und es bleibt beim Brennen der Bogenlampen immer ein verhältnismäßig erheblicher unverbrannter Teil des Stiftes zurück. Für diese Reste hatte man bisher keine andere Verwendung, als daß man sie mit dem Material der Beleuchtungskohlen wieder verarbeitete. Nach Peters Verfahren werden die Kohlereste in Tiegeln auf 2000—2500° C. erhitzt und noch heiß in Öl eingetragen, worin sie 12—36 Stunden liegen bleiben. Sodann werden die so behandelten Materialien auf Drahtnetzen in der Wärme getrocknet und auf Kollergängen oder Mahlmühlen zu Pulver vermahlen. Durch das Eintragen der heißen Masse in Öl und die Berührung mit diesem wird die Masse mürbe gemacht und läßt sich leicht vermahlen. Zum Abschrecken verwendet man am besten Leinöl, weil dies auch später für die Herstellung der Anstrichfarben das in erster Linie in Betracht kommende Material ist.

Für weniger feine Farbprodukte kann man auch von der Be-

handlung in Öl absehen und sich darauf beschränken, die Abfälle in Tiegelwindöfen auf 1200—1400° C. zu erhitzen und sie langsam abkühlen zu lassen, wodurch sie erhärtet werden. Nachdem das so erhaltene Material zu feinstem Pulver vermahlen ist, kann es als Farbe oder auch zur Herstellung von Kitten, als Härtepulver für Metalle usw. Verwendung finden.

Kohle aus Korkabfällen, die durch Erhitzen oder Zersetzen mit Schwefelsäure gewonnen ist, kommt als spanisches Schwarz in den Handel und als Lederruß bezeichnet man Verkohlungsprodukte von Lederabfällen. Solche werden auch mit kaustischen oder kohlensauren Alkalien unter Wasserzusatz verkocht, wobei sich reichlich Ammoniak entwickelt. Zwillinger zersetzt die Lederabfälle nach D.R.P. 28613 in gußeisernen Retorten durch Wasserdampf und gewinnt dabei Teer und Ammoniak.

Auch Blut und Hornabfälle bieten das Rohmaterial für feine Farbkohlen

Zeichen- oder Reißkohlen sind eckig geformte Stäbe einer sehr weichen Kohle, welche den Künstlern für Zeichenzwecke dient und sich sehr leicht durch Abklopfen oder Wegwischen entfernen läßt. Sie werden durch Glühen von Stäben sehr weichen Holzes: Haselnuß, Linde, Spindelbaum, in eisernen Büchsen erhalten.

Bei allen Glühbehandlungen, welche der Erzielung von Farbkohle dienen, ist darauf zu achten, daß die Temperatur nicht zu hoch getrieben wird, damit kein Zusammensintern und Verkoken der Kohle stattfindet.

b) Graphit[1].

Es sei auf das auf Seite 188 Gesagte verwiesen.

c) Die Ruße[2].

Schwärze und Graphit unterscheiden sich vom Ruß dadurch, daß die beiden ersteren einen mehr oder minder großen Anteil von Aschenbestandteilen enthalten, während der Ruß davon so gut wie ganz frei ist. Ein reiner Ruß von gewöhnlichster Qualität enthält, abgesehen von zufälligen Verunreinigungen, selten mehr als 0,1 % Asche, ist mehr vorhanden, so kann der Ruß nicht mehr als rein gelten. Wie bei der Schwärze, so ist auch beim Ruß der Kohlenstoff künstlich, durch unvollständige Verbrennung, abgeschieden.

Man nahm früher an, daß in der Flamme brennender gasförmiger Kohlenwasserstoffe der Wasserstoff, als der leichter entzündliche Anteil, zuerst verbrenne, dabei den Kohlenstoff ausscheide, der dann erst zum Glühen gebracht werde und beim Austritt aus der inneren

[1] Graphit und seine Herstellungsänderungen. Farbe und Lack 1921. Farbenzeitung 1919/20. – Über Graphite und ihre Verwendung. Farbe und Lack 1921.

[2] Farben-Ztg 1919/20.

Flamme mit Sauerstoff zur Verbrennung gelange. Dixon[1] zeigte, daß bei der Explosion eines Gemisches von Aethylen und Sauerstoff zu gleichen Teilen nicht Kohlenstoff neben Wasser sich bildet, sondern Wasserstoff und Kohlenoxyd. Teclu[2] und andere Gelehrte zeigten, daß im blauen Innenkegel einer leuchtenden Flamme fast kein Wasserstoff verbrennt, sondern sich unter Sauerstoffzutritt Kohlenoxyd bildet. Aus diesen Beobachtungen ergibt sich, daß bei der teilweisen Verbrennung eines Kohlenwasserstoffs der Kohlenstoff zuerst oxydiert wird und daneben eine Zersetzung in Kohlenstoff und kohlenstoffärmere Kohlenwasserstoffe stattfindet, wie dies auch bei der Leitung von Kohlenwasserstoffen durch glühende Röhren der Fall ist. Werden Dämpfe von Kohlenwasserstoffen in einem glühenden Rohr hohen Hitzegraden ausgesetzt, so spalten sie zunächst Wasserstoff ab und bilden beständigere Verbindungen; bei noch höherer Erhitzung zerfallen sie in ihre Elemente Wasserstoff und Kohlenstoff (Ruß). Auf diesen Vorgang und ferner auf die Tatsache, daß der elektrische Funke Dämpfe und gasförmige Kohlenwasserstoffe, am besten unter Druck, allein oder in Mischung mit anderen Gasen unter Abscheidung von Kohlenstoff zerlegt, sind Verfahren zur Gewinnung von Ruß gegründet worden. Es ergibt sich also die Richtigkeit der Ansicht Davy's, die er schon 1817 äußerte, daß Kohle durch hohe Temperatur abgeschieden werde, wenn der Luftzutritt zu einer Gasflamme so weit beschränkt wird, daß der abgeschiedene Kohlenstoff nicht verbrannt werden kann oder bis unter seine Entzündungstemperatur abgekühlt wird. Wenn feste Brennstoffe, welche flüchtige Bestandteile enthalten, verbrannt werden, so findet immer eine Rußabscheidung statt, die nur durch besondere Vorrichtungen vermieden werden kann. Die Untersuchungen K. Heumanns ergaben, daß Flammen, welche aus glühenden Gasen und Dämpfen bestehen, auf einer von der Sonne beschienenen Fläche keinen Schatten werfen, daß aber Kerzen- und Gasflammen scharf gezeichnete Schatten geben, welche dem Leuchtmantel der Flamme entsprechen; besonders auffällig zeigt sich diese Erscheinung bei einer stark rußenden Terpentinölflamme: es sind also feste Kohlenpartikelchen (Ruß) in der Flamme enthalten. Das Ergebnis seiner umfangreichen Arbeiten faßt Heumann wie folgt zusammen: „Die kohlenstoffhaltigen Leuchtmaterialien können in zweierlei Art verbrennen: leuchtend, d. h. unter Kohleabscheidung in der Flamme, und nichtleuchtend, d. i. ohne diesen Zwischenvorgang. Zu der erstgenannten Verbrennungsart ist eine gewisse, von der Natur des Brennstoffs abhängige hohe Temperatur der Flamme nötig, während die durch irgendwelche Mittel an der Erreichung jener Grenztemperatur gehinderte Flamme nicht imstande ist, jene Ausscheidung von Kohlenstoff zu bewirken."

[1] Journal für Gasbeleuchtung 1905.
[2] Zeitschr. f. pract. Chemie 1891. 44.

Bevor man gelernt hatte, auf fabrikatorischem Wege einen reinen Ruß herzustellen, hat man wohl auch den Ruß, welcher sich in den Essen unserer häuslichen und gewerblichen Feuerstellen bildet, in gereinigtem Zustande als Farbstoff verarbeitet. Man unterschied den Glanzruß, der, mit teerigen und harzigen Verbrennungsprodukten durchsetzt, sich in der Nähe der Feuerung als glänzender Belag am Mauerwerk absetzt; und den Flatterruß, welcher sich an den entfernteren Stellen in den Feuerzügen und in der Esse selbst zugleich mit der leichten Flugasche ablagert. Aber die Unreinheit und darum geringe Färbekraft dieser Produkte hat deren Verwendung mit oder neben dem künstlich hergestellten Ruß schon längst vollständig ausgeschlossen, soweit die Zwecke der Farbentechnik in Betracht kommen.

Ruß ist der für das praktische Leben wichtigste Farbstoff. Wenn man als Gradmesser für die Kultur eines Volkes dessen Verbrauch an Seife angenommen hat, so hätte man mit größerem Recht an die Stelle der Seife den Ruß setzen können, der in der ganzen zivilisierten Welt täglich in ungeheuren Mengen verbraucht wird, um in Form von Druckerschwärze und als graphische Farbe überhaupt beim Druck der Bücher und Zeitungen usw. seine Mission als Träger und Verbreiter der Kultur über Land und Meer zu erfüllen. Auch anderweitig findet der Ruß als schwarze Farbe umfangreiche Verwendung, so als Anstrichfarbe und bei der Fabrikation von schwarzem Wachstuch, Gummischuhen, Automobilreifen, als Zusatz zur Depolarisationsmasse von galvanischen Elementen D.R.P. 309242, Kohlenelektroden, Glühstiften, Buntpapier, Tapeten, Japanwaren usw. Beschränkte Anwendung findet der Ruß auch im Zeugdruck und als Isoliermaterial. Walter Riese stellt nach D.R.P. 313339 mit Ruß versetzte Saponinemulsionen her, welche ein großes Adsorbtionsvermögen gegenüber Toxinen und Bakterien besitzen. Auch als Sprengstoff zusammen mit flüssiger Luft und Sauerstoff findet Ruß Anwendung.

Der ungeheure Aufschwung, den die chemische Industrie in den letzten Jahrzehnten genommen hat, ist der Rußfabrikation in außerordentlicher Weise förderlich gewesen, indem die bei manchen Fabrikationen in großen Mengen abfallenden Nebenprodukte organischer Natur (Gasfabrikation, Teerdestillation, organische Farben, Braunkohlenschwelerei, Hochofenbetrieb, Kokerei, Mineralölfabrikation usw.) für die Rußfabrikation so reichliches Rohmaterial liefern, daß auch diese sich zu einem ganz bedeutenden Zweige der chemischen Großindustrie entwickeln konnte.

Als ältestes Rohmaterial für die Rußfabrikation verwendete man Harz und Abfälle der Harz- und Pechsiederei, aus welcher Zeit wohl auch die heute noch nicht ganz aufgegebene Bezeichnung „Kienruß" herstammen dürfte, welche heute nicht mehr zutreffend ist, da man jenes erste Rohmaterial für diese Zwecke nicht mehr verarbeitet.

Das ursprünglich sehr einfache Verfahren der Rußgewinnung, welches in dem unter geeigneten Bedingungen vorgenommenen Verbrennen des Rohmaterials bestand, hat sich im Laufe der Zeit zu zum Teil recht umständlichen Fabrikationsmethoden ausgestaltet, die den verschiedenen Aggregatzuständen der Rohmaterialien angepaßt und zu rationellen Betrieben ausgearbeitet worden sind.

Auf der Verschiedenheit der Rohmaterialien und Herstellungsmethoden beruhen auch die verschiedenen Qualitäten der Rußsorten. Aus festem oder mehr oder minder dickflüssigem Material wird der Flammruß, aus dünnflüssigem der Lampenruß, aus gasförmigem der Gasruß gewonnen. Die erstgenannte Sorte ist die geringste, die letztgenannte die wertvollste Rußsorte.

Was über die für einen Farbstoff idealen Eigenschaften des Kohlenstoffes im allgemeinen bereits angeführt worden ist, gilt im hervorragenden Sinne vom Ruß, für den natürlich alle die Eigenschaften der Verwendbarkeit und Widerstandsfähigkeit zutreffen, der aber in ganz besonderem Maße farbkräftig, ausgiebig und, infolge seines reinen Zustandes, durch keinerlei anorganische Substanz durchsetzt, außerordentlich leicht und wirksam verarbeitet und in homogener Weise mit den Farbbindemitteln aller Art gemischt werden kann, ohne diese chemisch in irgendeiner Form zu beeinflussen. In dieser Beziehung übertrifft der Ruß nicht nur die Schwärze, sondern all und jedes andere Farbmaterial bei weitem.

Flammruß.

Die allereinfachste Form der Rußfabrikation bestand darin, daß man einen Topf mit Harz (daher Kienruß) in irgendeinem geschlossenen Raum entzündete, den Raum verschloß und das Harz brennen ließ, bis es von selbst erlosch, d. h. infolge Mangels an Sauerstoff im eigenen Dunst erstickte. Also auch bei dieser Fabrikation wurde, wenn auch vielleicht unbewußt, der Grundsatz der Verbrennung unter beschränktem Luftzutritt befolgt. Begreiflicherweise waren die so gewonnenen Ausbeuten sehr unbefriedigende, und der Fabrikationsgang an sich schon äußerst zeitraubend und teuer. Die Beschaffenheit des Rußes war außerdem eine wenig befriedigende, da bei dem ganz unregelmäßigen Verlauf der Verbrennung eine Menge unverbrannter Anteile in Form von empyreumatischen Bestandteilen: Öle, Brandharze usw., sich mit dem Ruß niederschlugen, der dadurch schwer, feucht und backend wurde und stark roch.

Zu verbesserten Verfahren übergehend, bediente man sich dann zunächst einer Anlage, die der, welche zur Sublimation des Schwefels dient, sehr ähnlich ist (Fig. 72). Man trennte zunächst den Raum, in welchem der Ruß erzeugt wurde, von dem, in welchem er sich sammelte. Als Sammelraum diente ein zylindrischer Turm, den ein konisches Dach abschloß. An diesen Turm war in einem kleinen Anbau die Verbrennungsvorrichtung angebracht, welche durch einen

Durchlaß in der Mauer die Rußdämpfe in den Turm eintreten ließ; die Spitze des Turmes gestattete durch eine weitere Öffnung den Abzug der Verbrennungsgase.

Das zu verrußende Material wurde in dem Verbrennungsraume erhitzt und verbrannt, es durchzogen die Dämpfe den Turm, lagerten in seinem Inneren den Ruß ab und entwichen durch die Öffnung an der Spitze des Daches. Die Wände waren im Innern mit Leinwand

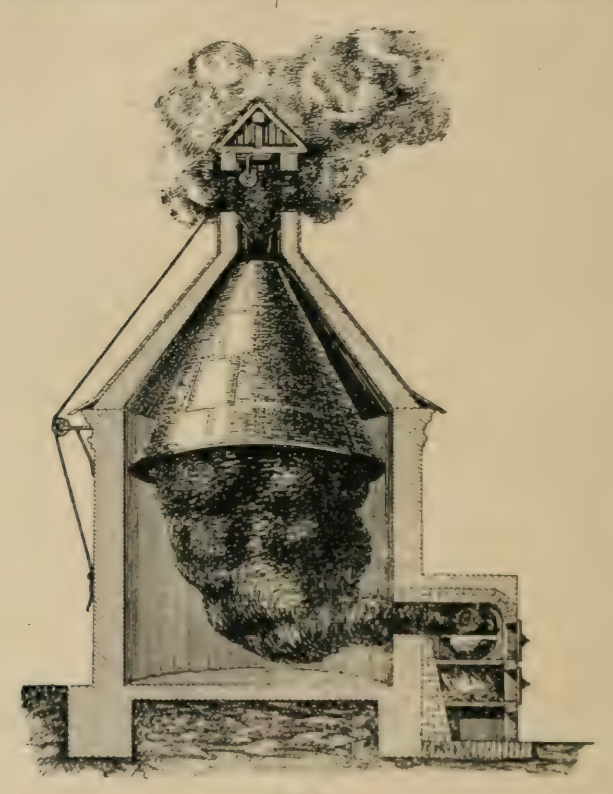


Fig. 72.

überzogen, um sie rauh zu machen, damit der Ruß vollständiger sich absetzen konnte. War die Verbrennung beendigt, so bediente man sich zum Sammeln des Rußes eines in dem konischen Dache hängenden großen Trichters. Dieser, dessen untere Kante die Wände des Turmes fast berührte, wurde von außen heruntergelassen, schabte dabei den an den Wänden abgesetzten Ruß ab und sammelte so die ganze Ausbeute bequem am Boden des Turmes.

Mit diesem Apparate war also schon die Möglichkeit eines ununterbrochenen Betriebes und der Regelung des Luftzutrittes zur

Verrußungsstelle gegeben, aber er hatte doch immer noch den großen Nachteil, daß die Verluste an Ruß ganz bedeutende waren. Je länger der Vorgang dauerte, um so höher stieg die Temperatur im Innern des Turmes, um so stärker wurde auch der Luftwechsel, was natürlich einen immer stärkeren Abzug der mit Ruß beladenen Verbrennungsgase zur Folge hatte.

Man erkannte die Notwendigkeit, dem Ruß mehr Raum zum möglichst vollständigen Ablagern geben zu müssen, und ging dazu über, zwei und mehrere Sammelräume hintereinander anzuordnen, woraus sich dann das heute noch im Gebrauch befindliche Kammersystem entwickelte.

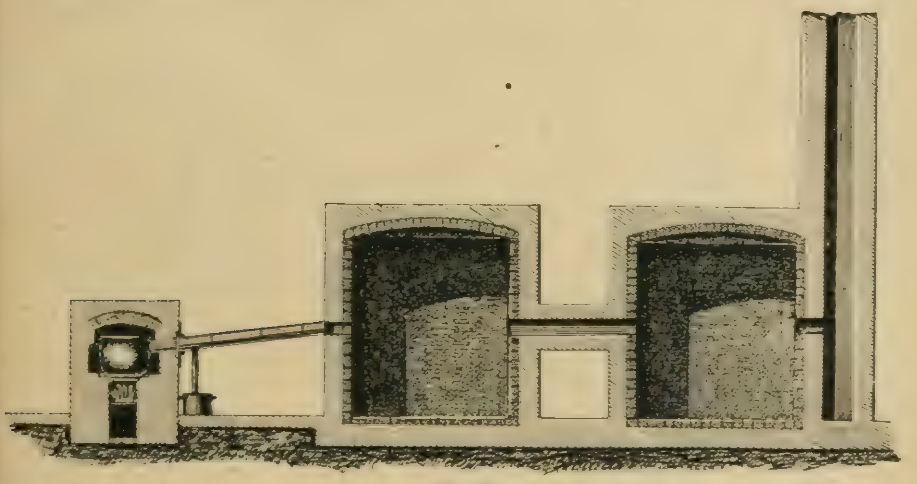


Fig. 73.

Ein Beispiel für die Anordnung der ältesten Kammerrußbrennerei ist in Fig. 73 dargestellt und ohne weiteres verständlich. Umfänglicher ist schon die in Fig. 74 dargestellte Anlage von Thenius. Die eiserne Rostplatte a wird von unten durch eine besondere Feuerung (mit Schornstein b) glühend erhalten, von oben tropft aus dem Behälter c durch eine verstellbare Öffnung Öl oder geschmolzenes Fett, Naphthalin usw. auf die Rostplatte und verbrennt darauf unvollständig. Der sich dabei bildende Ruß durchzieht die Kammern, und die Verbrennungsgase entweichen durch den Schornstein d. Zur Entleerung ist jede Kammer durch eine Tür zugänglich.

Die außerordentliche Wichtigkeit, welche die Rußindustrie in neuerer Zeit gewonnen hat, bewirkte ein sehr eingehendes Studium der einzelnen Phasen dieser Fabrikation, welche sich in die Rußerzeugung und die Rußansammlung scheiden, und hat eine große Reihe scharfsinnig erdachter Apparaturen gezeitigt.

Die Apparate, welche zur Erzeugung des Flammrußes dienen, sind sehr verschieden angeordnet und den verschiedenartig beschaffenen Rohmaterialien angepaßt. Als Rohmaterial verrußt man heute Teer, Teeröl, Naphthalin, Anthracen, Destillationsrückstände der Mineralölfabrikation, seltener Pech, Harz usw., also sowohl feste als auch flüssige Stoffe.

Wenn man früher das zu verrußende Material in eisernen Schalen und Pfannen durch eine eigene Feuerung erhitzte, so hat die neuere Technik von einer besonderen Wärmequelle ganz abgesehen. Die kleine Vorrichtung, welche ursprünglich zum Verrußen diente, ist zu großen Ofenanlagen ausgestaltet worden, in denen der Luftzutritt derartig geregelt werden kann, daß es genügt, das Rohmaterial

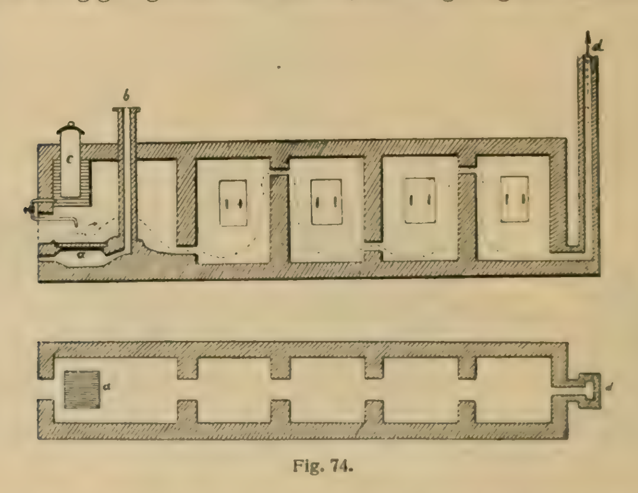


Fig. 74.

in Brand zu setzen und zu erhalten und so die Verbrennung ohne besondere Wärmequelle zu Ende zu führen. Der Betrieb ist überall ein ununterbrochener.

Es ist hier nicht der Ort, um alle die zahlreichen, mehr oder meist minder bewährten Bauweisen von Verrußungsanlagen anzuführen, es genügt, auf die neueren und modernen Anlagen einzugehen. Die Rußöfen sind horizontal gelagerte oder vertikal stehende gemauerte Schächte, oder nach oben konisch verlaufende gußeiserne Öfen; sie sind durch Rohrleitungen aus Eisen oder feuerfestem Ton, oder auch durch längere gemauerte Schächte mit den Sammelkammern verbunden. Durch eine Anzahl passend angebrachter Öffnungen, deren lichte Weite durch Schieber oder Klappen eingestellt werden kann, wird der Luftzutritt geregelt, der so gehalten sein muß, daß er gerade genügt, um bei nicht zu heftiger Verbrennung eine möglichst vollkommene Abscheidung des Kohlenstoffes aus den Kohlenwasserstoffverbindungen herbeizuführen, aber nicht so stark

sein darf, daß eine Verbrennung der Kohle zu Kohlenoxyd oder Kohlensäure eintritt.

In den Öfen befinden sich eine oder mehrere flache gußeiserne Schalen, welche mit dem Rohmaterial beschickt werden, und in denen man sowohl flüssiges als auch festes, am besten aus beiden gemischtes Material verbrennt. Früher ließ man Öl, Tran und ähnliche Flüssigkeiten in langsamem Strom aus Röhren auf glühend gehaltene eiserne Platten träufeln. Das Öl verbrannte auf der Platte, ließ aber unverhältnismäßig viel Koks zurück, auch verstopften sich

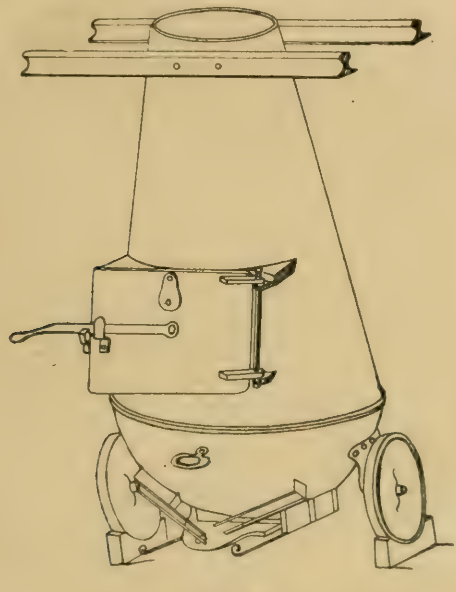


Fig. 75.

die Rohre an der Ausflußöffnung leicht durch sich abscheidende Kohle. Man hatte auch Vorrichtungen, um feste Stoffe, wie z. B. Naphthalin, in geschmolzenem Zustande durch Rohrleitungen zur Verbrennungsstelle zu leiten. Auch diese haben sich nicht immer bewährt und man ist daher im großen und ganzen wieder auf die einfachste Art der Beschickung der Rußöfen zurückgekommen, indem man mit einem Schöpfer, einer Kelle oder einer Schaufel das feste, flüssige oder gemischte Material in angemessenen Pausen in die Verbrennungsschalen aufgibt und nachfüllt. Diese Schalen werden nach ein- oder zweitägigem Betrieb je nach Bedarf ausgewechselt und von den abgelagerten Koksresten befreit. Einen modernen gußeisernen Rußofen stellt Fig. 75 dar. Der untere Teil des Ofens ist auf Rädern beweglich und auswechselbar, der obere Teil ist zu diesem Zwecke an Trägern aufgehängt. Der am Boden des unteren Teiles

befindliche Schieber dient zur Einstellung der Luftzufuhr. Einige andere ältere Anordnungen wurden bereits vorgeführt.

Zu einer Rußsammelanlage gehören meist mehrere Öfen, die gleichzeitig, zuweilen aber auch abwechselnd betrieben werden, wenn Wert darauf gelegt wird, die Öfen und die Zuleitungsrohre oder -kanäle nicht zu heiß werden zu lassen. In diesem Falle besteht ein ein- oder zweistündlicher Turnus in der Befeuerung der Öfen.

Zuweilen sind auch getrennte Kanäle vorhanden, welche unabhängig voneinander gefeuert werden können, jeder von einer besonderen Feuerstelle, und in dieselben Sammelräume münden. Auch diese werden dann abwechselnd in Betrieb genommen.

Das Beschicken der Öfen mit frischem Verrußungsmaterial hat immer sehr schnell zu geschehen; es muß vermieden werden, zu reichliche Luftmengen bei Öffnung der Ofentür in das Innere der Öfen und Kammern gelangen zu lassen, damit nicht durch eine entsprechende Mischung von Luft und brennbaren Gasen im Innern der Kammern explosible Mischungen entstehen, durch deren Entzündung erheblicher Schaden an Gebäuden und auch Gefahr für das bedienende Personal entstehen könnten.

Die beim Rußbrennen sich entwickelnde Hitze geht in den meisten Betrieben ungenützt verloren. Nur wenige größere Betriebe haben ihre Anlagen so eingerichtet, daß die nicht unbedeutende Wärmequelle ausgenützt wird, indem sie als Heizung für Dampfkessel, von Abdampfgefäßen, Trockenräumen oder in ähnlicher Weise verwertet wird.

Wie man die Verrußungsöfen möglichst einfach gestaltet hat, so ist es auch mit der S a m m e l a n l a g e der Fall. Diese besteht im Grunde in nichts anderem, als einer Reihe von neben- und übereinander verlaufenden Gängen, welche durch Zwischenwände in Kammern eingeteilt sind und in eine gemeinschaftliche Esse münden. Man läßt die mit Ruß beladenen Dämpfe einen möglichst langen Weg durchziehen und bietet ihnen auf diesem Wege eine Reihe von Hindernissen und Ablenkungen, eben in Gestalt der Trennungsmauern, welche die Ablagerung des Rußes befördern sollen.

Um auch hier eine der modernsten Einrichtungen, wie sie zur Herstellung von Farbruß geeignet sind, vorzuführen, geben wir in Fig. 76 eine schematische Darstellung der jetzt meistverwendeten Kammeranlage im Grundriß.

Im Erdgeschoß deuten a die vier Rußöfen an, aus denen die Verbrennungsprodukte durch Rohre in die heiße Kammer B gelangen und in den ersten Gang C geführt werden. Am Ende dieses Ganges sind die Gase genötigt, denselben Weg durch den Gang D zurückzumachen und gelangen dann in das Obergeschoß, und zwar durch die Öffnung F, welche sich in der Decke des Ganges D, d. h. also im Boden des Ganges G befindet. Im Gange G werden die Dämpfe nun wieder zurück, in H wieder vor-, und in J noch einmal zurück-, und

an dessen Ende in die Esse K geführt. In die Gänge sind, etwa wie es die eingezeichneten Linien andeuten, Trennungsmauern eingebaut, die die Gase zu einem Zickzackwege nötigen. Anderseits sind in die Längsmauern des Obergeschosses bei t Türen angeordnet, welche während des Betriebes geschlossen gehalten werden. E ist ein an das Erdgeschoß angelehnter Anbau. Die Abmessungen der Gänge richten sich je nach der Menge Ruß, welche die aufgestellten Öfen liefern, und die in den Kammern sich ablagern soll. Im allgemeinen sind einigermaßen leistungsfähige Rußbrennereien recht stattliche Gebäude, um so mehr, da man auch die Gänge nicht allzu niedrig baut.

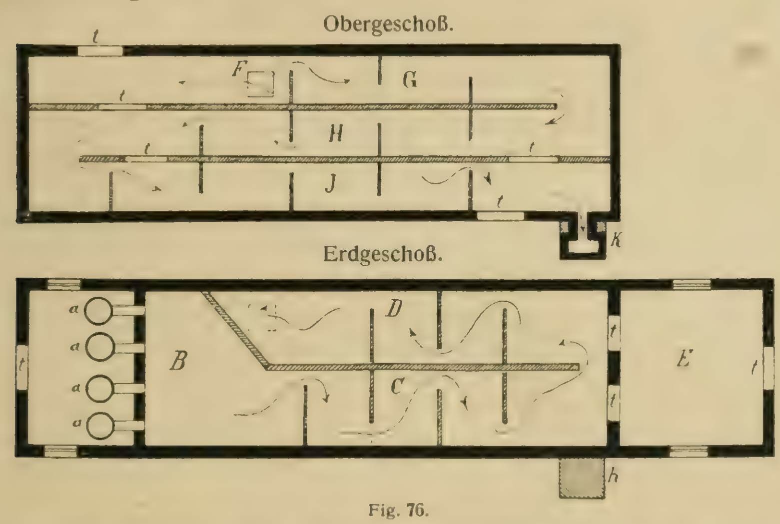


Fig. 76.

Das Rußhaus wird massiv aus Backstein aufgeführt und am besten — um nicht allzu dicke Mauern herstellen zu müssen — wenigstens im Erdgeschoß mit einer Isolierschicht — doppeltes, durch eine Luftschicht getrenntes Mauerwerk — errichtet. Dies ist notwendig, um besonders im Winter einer zu starken Abkühlung des Innern der Rußgänge vorzubeugen, welche einen verminderten Zug und Ablagerung feuchten Rußes zur Folge haben würde. Das Gebäude enthält keine Fenster, jedoch sind in den Außenwänden des Erdgeschosses eine Anzahl eiserner, sich durch ihr eigenes Gewicht selbstschließender Klappen angebracht, welche bei einer Explosion im Innern der Gänge als Sicherheitsventile dienen und dem entstehenden Überdruck Austritt gewähren. Explosible Gase können sich aus der Luft und den Destillationsprodukten des Rußrohmaterials bei unrichtiger Führung des Betriebes bilden.

An jeder Seite des Erdgeschosses gestattet je eine eiserne isolierte Doppeltür Zutritt ins Innere, ebenso führen zwei Türen aus dem An-

bau E in die Gänge. Die Mauern sind innen mit ausgesucht glatten und tadellosen Steinen verblendet, der Boden ist ebenfalls aus Ziegeln oder aus Sandsteinplatten, welche auf einer Koksschicht lagern, hergestellt. Die heiße Kammer B ist mit feuerfesten Klinkern ausgesetzt. Die Mauerfugen werden ca. 1 cm tief ausgekratzt und mit feuerbeständigem Zement oder Schamottmörtel, sorgfältig ziemlich tief, so daß die Steinkanten herausragen, ausgestrichen. Das Gebäude ist an verschiedenen Stellen, besonders wo im Innern hohe Temperatur herrscht, solid verankert und wird erst nach sorgfältigem Austrocknen in Betrieb genommen. Eisenkonstruktionen dürfen im Innern der Kammern nirgends bloß liegen, da diese von den sauren Gasen angegriffen und abblättern, also den Ruß verunreinigen würden.

Der Betrieb gestaltet sich nun so, daß bei Verschluß aller Türen 2—4 Tage lang die Öfen in Tätigkeit erhalten werden, bis im Innern der Kammern eine entsprechende Menge Ruß abgelagert ist. Am Vorabend des Tages, an dem der Ruß ausgenommen werden soll, kann man eine Tür öffnen und über Nacht etwas offen stehen lassen, um durch verstärkten Luftzug das Innere der Kammern soweit abzukühlen, daß die Arbeiter sich ohne gesundheitsschädliche Folgen einige Zeit darin aufhalten können.

Während des Betriebes muß darauf geachtet werden, daß eine gleichmäßige Durchwärmung dauernd im Innern der Brennerei erhalten wird und ein gleichmäßiger Zug die Verbrennungsgase aus den Öfen in die Esse führt. Dieser Zug darf nicht zu stark sein, im Gegenteil, man sucht ihn möglichst mäßig zu halten, wobei der Rußbrenner einerseits den Luftzutritt zu den Öfen, anderseits die Öffnungen (es sind meist mehrere), durch die aus dem letzten Gange die Gase in die Esse treten, vermittels genau einstellbarer Registerschieber entsprechend einstellen muß. Die größere Ablagerung des Rußes geschieht vorwiegend in den beiden ersten Gängen, während die Mengen, welche sich in den folgenden Gängen niederschlagen, immer geringer werden. Aber je weiter der Ruß sich nach dem Ende der Gänge zu ablagert, um so feiner und reiner ist er, während der zuerst sich setzende Ruß, hauptsächlich dann, wenn der Brand nicht richtig geleitet wird, mehr oder minder durch unverbrannte Zersetzungsprodukte (Brandharz, Empyreuma) oder auch destilliertes Öl, sublimiertes Naphthalin usw. verunreinigt sein kann. Diese Verunreinigungen beschweren den Ruß, machen ihn feucht und verursachen schon dadurch, daß er sich schnell zu Boden setzt. Aber auch in den hinteren Gängen kann die Feinheit des Rußes ungünstig beeinträchtigt werden, wenn dort die Temperatur nicht hoch genug gehalten wird, um die sich bei der Verbrennung bildenden Wassermengen in dampfförmigem Zustande zu erhalten, so daß sie in diesem Zustande durch die Esse abziehen. Man ersieht aus diesen Umständen, wie wichtig es ist, die Temperatur innerhalb des Brennereigebäudes

immer möglichst gleichartig auf der richtigen Höhe zu erhalten, und ist deswegen auch stets besorgt, durch Abstellen des Zuges während der Nacht ein zu starkes Abkühlen der Gänge zu verhüten, wenn am folgenden Morgen weiter gebrannt werden soll. Die Regelung des Luftzutrittes zum Ofen und des Austrittes der Abgase in die Esse muß nicht nur dem jeweilig zur Verarbeitung gelangenden Material angepaßt, sondern auch mit Rücksicht auf die Witterungsverhältnisse, Luftbewegung, Windrichtung und topographische Lage des Gebäudes jederzeit beaufsichtigt werden.

Aber alle Vorsicht und Aufmerksamkeit kann es nicht verhüten, daß die aus der Esse abziehenden Gase mit Ruß beladen ins Freie gelangen, man hat immer mit einem gewissen Verlust zu rechnen, der dadurch noch fataler werden kann, daß er für die Umgebung der Fabrik eine Rußplage schafft, welche oft unangenehme Beschwerden der Umwohnenden mit sich bringt. Hier völlige Abhilfe zu schaffen, ist bisher noch nicht gelungen. Man hat in dem letzten Gange große Leinwandwände aufgestellt, welche die Gase durchlassen, den Ruß aber zurückhalten sollten, und obgleich mit einer eigenen Vorrichtung die Wände durch Abklopfen von dem anhängenden Ruß befreit wurden, verstopften sie sich trotzdem sehr rasch und bewirkten dadurch Störungen im Betriebe. Auch hielten solche Leinwandwände den Einwirkungen der Verbrennungsgase nicht lange stand, sie zerfielen. Man versuchte nun Drahtgewebe von verschiedener Maschenweite, sie waren zwar haltbarer, verstopften sich aber ebenso bald wie die Leinwand.

Es ist verschiedentlich versucht worden, besondere Apparate zum Zweck der Rußabscheidung und des Auffangens der letzten Mengen vor Austritt aus der Esse zu konstruieren. Der Johnsche Rußfänger und ihm ähnliche Vorrichtungen stellen eine Art Jalousie dar, welche oben in der letzten Mauer vor Eintritt der Gase in die Esse angebracht wird. Die mit Ruß beladenen Gase treffen gegen die abwärts geneigten Metallblättchen der Jalousie, deren Neigungswinkel je nach Bedarf eingestellt werden kann. Beim Anprall ballen sich kleinere und größere Flocken zusammen, gleiten an den Blättchen entlang und fallen jenseits der Jalousie nieder, während die Gase unbehindert abziehen. Die Leistungen dieses Apparates sind wohl für Industriefeuerungen, nicht aber für reinen aschenfreien Ruß befriedigend, besser sollen die nach einem von Werner v. Siemens erdachten System gebauten Spiraldeflektoren arbeiten. Bei diesen werden die Gase durch eine Spirale getrieben, in welcher die Rußteile vermöge der ihnen gegebenen zentrifugalen Bewegung nach den Wänden der Spirale streben. Die Spirale ist von einem zweiten Rohre als Mantel umgeben. Wenn nun die Gase aus der Spirale in den weiteren Mantel übertreten, werden die zusammengeballten Rußteile gegen die Wand des letzteren geschleudert, fallen zu Boden des Mantelrohres, und die von Ruß befreiten Gase ziehen nach oben ab.

Nach einem Patent von Grimm wird der Zug der Rauchgase unterbrochen, indem diese zur Umkehr innerhalb der Esse gezwungen werden, und an der Umkehrstelle durch Anprallen des Rußes dieser zusammengeballt und in ein besonderes Rohr zurückgeschleudert wird.

Nach anderen Vorschlägen werden die Abgase mittels Exhaustoren durch Wasser als Sperrflüssigkeit gesaugt, wobei der Ruß auf der Oberfläche des Wassers zurückgehalten, dabei aber natürlich naß wird. Allerdings mischen sich Ruß und Wasser nicht ohne weiteres, wenn aber eine längere Berührung oder auch nur ein längeres Lagern des Rußes auf oder in der Nähe der Wasseroberfläche stattfindet, so nimmt er, besonders im frischgebrannten Zustande, große Mengen Feuchtigkeit auf.

Nach den Versuchen von Lodge will man auch hochgespannten elektrischen Strömen die Fähigkeit zusprechen, den Ruß aus den Abgasen niederzuschlagen, aber dieser Vorschlag kann seiner Kostspieligkeit wegen wohl kaum technisch verwertet werden.

Wenn also auch nicht verkannt werden soll, daß in manchen Fällen durch besondere mechanische Vorrichtungen die Befreiung der Abgase der Rußbrennereien bis zu einem gewissen Grade gelungen erscheint, wobei aber wohl die günstigen örtlichen Verhältnisse der einzelnen Anlagen von Einfluß sein mögen, so ist doch diese Frage in einer allgemein befriedigenden Form noch nicht gelöst.

Je nach der Leistung der Öfen und der Aufnahmefähigkeit der Kammern wird der Brennbetrieb 3—5 Tage fortgesetzt und es erfolgt dann das Herausnehmen des Rußes. Diese Arbeit soll aus mehrfachen Gründen möglichst schnell geschehen. Einmal soll Zeit gespart werden und die Brennerei möglichst wenig abkühlen und bald wieder in betriebsfähigem Zustande sein, anderseits halten es die Arbeiter in den heißen Räumen nicht lange aus. Dabei ist das Einpacken des Rußes eine sehr umständliche und langwierige Arbeit, weil sein flockiger und voluminöser Zustand das Hantieren sehr erschwert. Man sorgt also dafür, daß der abgelagerte Ruß möglichst schnell aus den Gängen entfernt und in einen Raum geschafft wird, in welchem das Packen in aller Ruhe vorgenommen werden kann. Man öffnet die in den Anbau E führenden Türen t t und die beiden Außentüren im oberen Stockwerk. Die Arbeiter betreten zunächst die oberen Gänge, öffnen die während des Brennens geschlossen gehaltenen Türen in den Trennungsmauern der Gänge und schieben mit Geräten, die den Schneeschippen ähneln, allen Ruß, der sich oben angesammelt hat, zusammen nach dem Loch F im Gange G. Durch dieses Loch, das, damit kein Arbeiter dadurch verunglückt, mit einem Geländer umgeben ist, wird der Ruß hinunter in den Gang D geworfen. Die Arbeiter verschließen nun oben wieder alle Türen und gehen in die unteren Gänge. Hier hat sich die größere Menge Ruß angesammelt und wird, nach oberflächlichem Abkehren der Decken und Wände

mit weichem Besen, in der geschilderten Weise aus den Gängen in den Anbau E befördert. Dann werden alle Türen wieder geschlossen und der Brennereibetrieb kann sofort wieder beginnen, während sich die Arbeiter im Anbau E mit der Verpackung des Rußes befassen. In vielen Fällen ist das Ausnehmen des Rußes in den oberen Gängen nur in größeren Zwischenräumen, etwa alle 3 bis 4 Wochen, nötig.

Während des Ausnehmens sind die Arbeiter mit Laternen versehen und tragen Respiratoren. Anderweitige Schutzkleidung wird meistens nicht getragen, der großen Hitze wegen, die in den Räumen herrscht. Bevor die Arbeiter in die Gänge gehen, muß natürlich eine gute, vollkommene Durchlüftung stattgefunden haben, und nach der Arbeit muß den Leuten eine Gelegenheit gegeben sein, sich ausgiebig zu waschen.

Das Packen des Rußes erfordert eine gewisse Geschicklichkeit. Der Ruß wird in Säcke gefüllt und unter Treten und Stampfen zunächst möglichst zusammengeballt. Ist auf diese Weise sein Volumen verringert, so wird er in größere Säcke und Fässer oder in Tüten oder kleinere Pakete übergefüllt und durch maschinelle Hilfe fest zusammengepreßt.

Ist das Kammergebäude gut gebaut und eine Zeitlang im Betriebe, so daß beim Zusammenkehren des Rußes dieser nicht mehr durch Mauerteilchen usw. verunreinigt wird, und war der Brand sachgemäß und sorgfältig geleitet, so ist der so gewonnene Ruß für alle Fälle brauchbar und bedarf keiner weiteren reinigenden Bearbeitung, wie sie bei der früheren Fabrikation häufig geschehen mußte, indem man den Ruß noch kalzinierte, siebte und ventilierte.

Seiner äußeren Beschaffenheit nach soll der Flammruß trocken und leicht sein. Eine Handvoll Ruß, fest zusammengedrückt, darf sich nicht ballen wie Lehm, sondern muß beim Öffnen der Hand sofort auseinanderfallen und durch die Finger gleiten. Im Reagenzröhrchen erhitzt, darf an den Wänden sich nur wenig Wasser und noch weniger öliges Destillationsprodukt niederschlagen. Legt man einen kleinen Haufen von zusammengedrücktem Ruß auf ein Blatt Filtrierpapier und übergießt ihn mit Benzol, so dringt die Flüssigkeit durch den Ruß in das Papier und nimmt etwa lösliche Bestandteile (Öle, Brandharze) mit. Nach dem Verdunsten des Benzols wird dann das Papier braun gefärbt oder geränderte erscheinen, dies darf aber nur in ganz geringem Maße und bei gutem Ruß überhaupt nicht der Fall sein. Genauere Bestimmungen werden in der Weise vorgenommen, daß man eine abgewogene (nicht zu geringe) Menge Ruß in einem Porzellantiegel, in den man einen langsamen Wasserstoffstrom einleitet, zu gelinder Rotglut erhitzt. Hierdurch wird Wasser und das vorhandene Empyreuma ausgetrieben und verbrannt. Durch die Gewichtsdifferenz wird die Menge des vorhanden gewesenen Wassers (das für sich allein durch Erhitzen auf 105° C. im Trocken-

schrank ermittelt werden kann) und Empyreumas festgestellt. Um eine Aschenbestimmung zu machen, kann man den Ruß durch heftiges Glühen im Sauerstoffstrom verbrennen, oder man löst ihn in einem Gemisch von konzentrierter Salpetersäure (1,415 spezifisches Gewicht) und Schwefelsäure (1,845 spezifisches Gewicht) unter Kochen, verjagt die Säuren durch Abdampfen und wägt den Aschenrückstand.

Ist ein Ruß unbefriedigend ausgefallen, enthält er zu viel Empyreuma und Feuchtigkeit, so muß er kalziniert werden. Früher kalzinierte man in der Weise, daß man den Ruß in einer offenen Wanne mit Petroleum, Spiritus oder Terpentinöl übergoß, mischte und das Öl in Brand setzte. Indem man nun den brennenden Ruß leicht umrührte, verbrannte mit dem dazugegebenen Öl das dem Ruß anhaftende Empyreuma. Eine andere Methode war, ein Faß Ruß in die Erde zu graben oder mit Erde zu umgeben und in die Mitte der Füllung des Fasses einen brennenden Stofflumpen einzuführen, der ebenfalls das Verglühen des Empyreumas bewirkte.

Jetzt geschieht das Kalzinieren entweder in Töpfen — wie bei der Schwärzefabrikation geschildert — oder in hohen, schmalen, eisernen Trommeln, die in einem Kalzinierofen so lange erhitzt werden, bis aus dem Deckel, der zu diesem Zwecke eine kleine Öffnung hat oder nicht ganz dicht aufgelegt wird, keine brennenden Gase mehr entweichen. Der kalzinierte Ruß muß vollständig ausgekühlt sein, bevor er aus den Glühgefäßen entnommen werden kann; auch er hat die Eigenschaft eines Pyrophors. Einen ununterbrochenen Kalzinierbetrieb gestattet ein Ofen, wie ihn Fig. 77 zeigt. Die fest eingemauerten, schräg gelagerten Kalzinierrohre werden stark erhitzt, der Ruß am höher gelagerten Ende eingefüllt und mäßig mit eisernen Krücken zusammengedrückt, wobei das tiefer gelagerte Ende der Röhren durch eine Kappe fest verschlossen wird. Ist das Rohr voll, so wird auch das obere Ende durch eine Kappe, mit Loch, verschlossen und die Erhitzung auf dunkle Rotglut beginnt. Entweichen aus dem Loch keine brennbaren Gase mehr, so ist die Kalzination vollendet und man kann nach einigem Abkühlen den heißen Ruß schnell unter möglichst sicherem Luftabschluß in fest verschließbare eiserne Trommeln entleeren, um sodann weiter zu kalzinieren. Das Kalzinieren ist unter allen Umständen eine höchst unbequeme und verlustbringende Arbeit und kann bei sorgfältiger Führung eines gut eingerichteten Brennereibetriebes meist ganz entbehrt werden. Früher mußten Ruße, die in unvollkommeneren Einrichtungen erzeugt waren, oft 2-, 3mal und öfter kalziniert werden. Man unterschied die Qualitäten in „Zweibrand", „Dreibrand" usw.

Von mechanischen Verunreinigungen wird der Ruß durch Behandeln in Ventilatoren, Sieb- und Sichtmaschinen befreit, deren es eine ganze Reihe verschiedener Bauweise gibt.

Weitere Reinigungsmethoden bestehen darin, daß man den Ruß

mit Spiritus oder Benzin auszieht oder mit Natronlauge behandelt, und zwar so lange, als diese Flüssigkeiten noch gefärbt vom Ruß abgezogen werden. In letzterem Falle muß der Ruß dann noch mit starken Säuren und schließlich mit Wasser ausgewaschen werden. Auch mit konzentrierter Schwefelsäure hat man den Ruß behandelt.

Alle diese umständlichen und teuren Reinigungsverfahren haben heute fast keine Bedeutung mehr, da in einer modernen und sorgfältig betriebenen Rußbrennerei ein Produkt erzeugt werden kann, das der reinigenden Nachbehandlung nicht mehr bedarf und doch für nahezu alle in Betracht kommenden Zwecke ohne weiteres brauchbar ist.

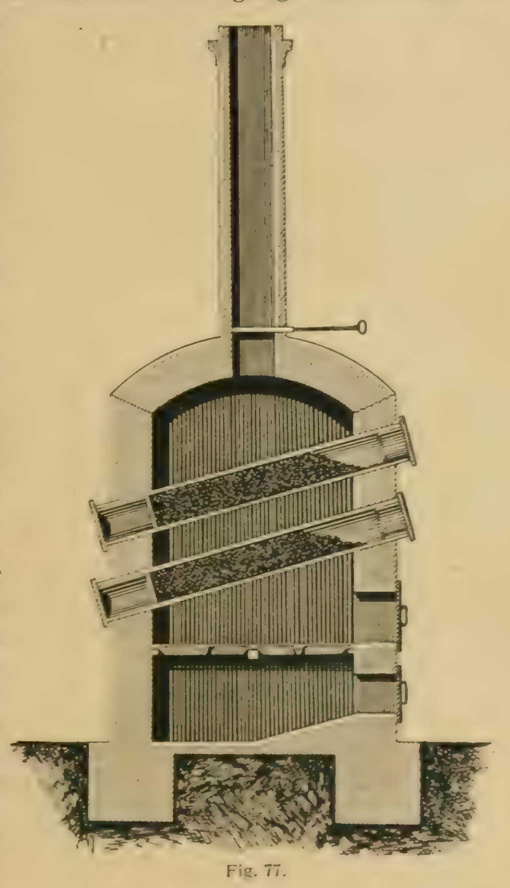


Fig. 77.

Wie schon bemerkt, erfordern die verschiedenartigen Verwendungsweisen des Rußes auch verschiedene physikalische Qualitäten dieses sich in chemischer Beziehung natürlich immer gleich bleibenden Stoffes. So wird für gewisse Zwecke Wert auf einen spezifisch möglichst schweren Ruß gelegt, und es sind eine ganze Reihe von Vorrichtungen erdacht worden, welche durch die Regelung der Verbrennung, die entweder unter einem gewissen Drucke in sich verjüngenden Apparaten, oder durch eigenartige Zuführung der Verbrennungsluft, auch durch teilweise Destillation des Teeres und Entzündung der Destillationsprodukte an den erhitzten Wandungen des Apparates und auf andere Weise diesen Zweck erreichen. Nach einem Verfahren von Thalwitzer werden feste, flüssige oder geschmolzene Rohmaterialien in einem geheizten gewölbten Raum zerstäubt und entzündet. Wenn stark sich erhitzende Substanzen in offenen Schalen verbrannt werden, so wendet man, um eine Überhitzung zu vermeiden, welche den Verbrennungsprozeß unter Umständen zu

weit, d. h. bis zur Oxydation des Kohlenstoffs (zu Kohlenoxyd, Kohlensäure) treiben könnte, ein Kühlverfahren an, das darin besteht, daß man die Verbrennungsschalen in ein Gefäß setzt, durch welches fließendes Wasser geführt wird.

Ein eigenartiges Verfahren ist das den Kölner Rußfabriken A.-G. patentierte. Man verwendet als Rohmaterial Teer, welchen man in einen langen, liegenden zylindrischen Ofen eintreten läßt, der in seinem Innern eine Transportschnecke birgt. In der am vorderen Ende gelegenen Eintrittskammer wird der Teer entzündet und durch die Transportschnecke brennend dem anderen Ende des umlaufenden Zylinders zugeführt, an dem sich wiederum eine feststehende Kammer befindet, aus der der gebildete Ruß in die Sammelräume abzieht, während durch einen Stutzen die nicht verbrannten geschmolzenen Rückstände (Goudron, Pech) abfließen. Das Verhältnis der Luft zu dem zu verbrennenden Teer läßt sich aufs Genaueste einstellen.

Aus Teer läßt sich eine Rußausbeute von 20—25 % erzielen, während Rohnaphthalin bis 40 % ergibt. Aus Harz sind etwa 20 %, aus Pech 15 % Ruß zu gewinnen. Leichte Öle eignen sich nicht zur Herstellung von Flammruß, weil sie zum Teil unverbrannt destillieren, sich dann in den Sammelräumen wieder auf den Ruß niederschlagen und so bei mangelhafter Ausbeute das Produkt minderwertig machen.

Der Theorie nach müßte es möglich sein, den ganzen, in den erwähnten Substanzen enthaltenen Kohlenstoffgehalt von rund etwa 90 % als Ruß zu gewinnen, wenn es möglich wäre, den Verlauf der Verbrennung so zu leiten, daß nur der Gehalt an Wasserstoff zu Wasser verbrannt würde. Selbstverständlich ist die Erreichung dieses Zieles vollkommen ausgeschlossen, und um eine möglichst große Rußausbeute zu erzielen, muß der Zutritt der Luft zum Verbrennungsraum sorgfältig so reguliert werden, daß der wirkliche Verbrauch an Verbrennungsluft möglichst der Menge nahe kommt, die für die Rußbildung theoretisch erforderlich ist, was sich natürlich nur praktisch in den betreffenden Anlagen ausprobieren läßt. Nach dem D.R.P. 203711 von F. Meiser soll eine Ausbeute bis zu 70 % zu erreichen sein, während im allgemeinen ein Ertrag von höchstens 40 % bei gut geleitetem Betrieb erzielt werden dürfte. Meisers Patente 314857 und 322612 betreffen Verfahren zum ununterbrochenen Betrieb von Rußöfen mit Förderschnecken.

In verschiedener Weise sind die Kammern und Gänge der Rußbrennereien noch weiter ausgestattet, u. a. durch Zeller zu einer Art Ringofen, welche ununterbrochenen Betrieb ermöglicht. Gebr. Siemens u. Co. in Berlin-Lichtenberg vermeiden die geräumigen Kammern dadurch, daß sie die rußhaltigen Gase unter starker Abkühlung in mit Bleiblech ausgeschlagene Kammern leiten, die sehr klein sein können. Als Kühlelemente dienen von kaltem Wasser durchflossene Röhren. Die Verbindung des Rußofens mit den

Kammern bildet ein Rohrsystem, dessen aufwärts führender Anfangsteil nicht gekühlt ist, während der zweite, abwärts führende Teil gekühlt wird. D.R.P. 295517.

Auch sei hier noch auf Arbeiten über Rußabscheidung durch Elektrizität aufmerksam gemacht, welche Thieme in der Ztschr. f. physikal. Chemie 89, Heft 6; El. Ztschr. 1913 und an anderen Stellen veröffentlicht hat.

Die verschiedenen Verwendungsarten des Flammrußes erfordern abweichende Eigenschaften bezüglich der Dichte und Schwere; besonders bei Ruß, der als elektrische und galvanische Kohle Verwendung finden soll, legt man auf schwere Sorten Wert, welche nach dem D.R.P. 105633 in den von Wegelin erdachten Rußöfen gewonnen werden. In diesen Öfen entwickelt sich die Flamme unter einem äußeren Druck, der durch Luftzuführung und auch Preßluft erzeugt wird. Die auf diese Weise erzielte Einschnürung des Flammenkegels erzeugt in dessen Innerem eine höhere Temperatur, welche eine Verdichtung der leichteren Kohlenpartikel zu schweren bewirkt. Abbildung 78 stellt die drei Ausführungsformen dar. Bei A und B tritt die Luft zwischen dem oberen Schalenrand und dem aufsitzenden Rohrofen, bei C oberhalb der Flüssigkeit ein. Bei B ist der Ofen stark verengt; bei C wird die Luft durch ein in die Mitte der Schale mündendes Rohr geführt und drückt die Flamme an die Wände des Ofens. Die oberhalb der Flamme befindliche verstellbare Klappe kann weiter den Luftdruck nach Bedarf beeinflussen.

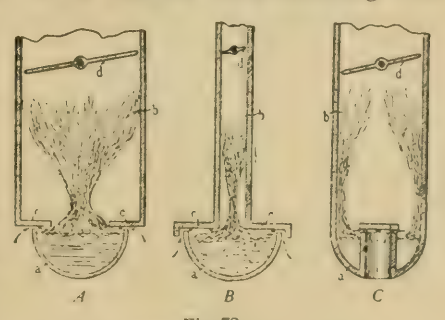


Fig. 78.
Verbrennungsöfen nach G. Wegelin.

Wegelin erzielt ein leichteres spezifisches Gewicht des Rußes durch sein D.R.P. 114220, indem er die Ofenwände abkühlt dadurch, daß er Ofenwände und Abzugsrohre durch wärmeentziehende Vorrichtungen, etwa einen Wasserkessel, umgibt.

Eine weitere Anzahl umständlicher Verfahren, welche keinen Eingang in die Industrie gefunden haben, müssen hier unerwähnt bleiben.

Flammruß ist braunschwarz oder grauschwarz locker; er schwimmt auf Wasser, das ihn nicht benetzt infolge der anhaftenden geringen Ölmengen und der großen Menge Luft, welche er einschließt. Ein Liter lose eingefüllter Ruß wiegt ca. 40 g im Durchschnitt. Nach Hisgen wiegt dessen leichter Ruß 32 g, der schwere 75 g pro Liter Schüttgewicht. Gebr. Siemens erzeugen Ruße von 70, 160, 170, 200 g. Das spezifische Gewicht des Rußes schwankt zwischen 1,7 bis 1,76, Acetylenruß soll nach Frank bis 2,25 schwer sein.

Man verdichtet Ruße auch auf Kollergängen und Kalandern, besonders solche Rußsorten, die auf Lichtkohlen verarbeitet werden. Nach Schiff u. Co. beträgt das mittlere Litergewicht des von der Firma hergestellten rohen Rußes 0,041 kg; nach einmaligem Kalandern 0,236 kg, nach viermaligem 0,306 kg, nach achtmaligem 0,370 kg. Neuerdings wird ein fettfreier Ruß hergestellt, der in Wasser untersinkt.

Einen besonders feinen und reinen Ruß erhält Thieme (D. R. P. 256675), indem er innerhalb einer Flamme 2 Poldrähte anordnet und zwischen diesen einen Strom von 1000 V Spannung erzeugt. Bei 12 V scheidet sich an der negativen Elektrode Ruß in feinen Ästen ab. Bei gesteigerter Spannung wächst die abgeschiedene Rußmenge und zerstäubt bei über 400 V. Die durch den zwischen den Drähten abgeschiedenen Ruß entstehende Strombrücke wird zum Betätigen einer Schüttelvorrichtung benutzt, welche den entstandenen Ruß in ein Sammelgefäß abstößt, so daß sich ein Dauerbetrieb ermöglichen läßt.

Lampenruß.

Dem gewöhnlichen Flammruß gegenüber stellt der Lampenruß eine feinere Qualität dar, die sich sowohl in der größeren Zartheit des Produktes als auch in dessen tieferer Schwärze äußert. Der Lampenruß wird aus Öl in Dochtlampen gebrannt, deren Bauart eine gewisse Ähnlichkeit mit den im häuslichen Gebrauche bekannten Petroleumkochern hat. Es sind große, ziemlich breite Flachbrenner, meist zwei auf einer Lampe angebracht, und in diesen Brennern läßt sich der Docht durch einen Registerschieber auf das genaueste so einstellen, daß die Temperatur der Flamme, von der die richtige Rußabscheidung abhängig ist, genau eingehalten werden kann. Das Brennmaterial ist meistens Mineralöl, das sogenannte Solaröl oder auch Destillate aus amerikanischem oder russischem Petroleum, und die Saugfähigkeit der Dochte muß der Viskosität des Öles angepaßt sein. Die Speisung der Lampen geschieht von einem gemeinsamen Behälter aus, der durch Rohrleitungen mit allen Lampen in Verbindung steht. Durch einen Schwimmer wird in diesem Behälter der Zufluß aus dem Hauptvorratsbehälter geregelt und in allen Lampen und dem gemeinsamen Speisebehälter die Ölmenge immer auf dem gleichen Stand erhalten. Oberhalb jeder Lampe (Fig. 79 stellt eine Lampe älterer Bauart dar) befindet sich ein Blechrohr, welches von unten nur ganz wenig Luft eintreten läßt, so daß die Verbrennung gerade unterhalten werden kann. In diesem Blechrohr steigen die Rußdämpfe und Verbrennungsgase in die Höhe und werden durch eine stumpfwinkelige Biegung des Rohres durch die Wand in eine gemauerte Kammer geführt, in der sich die Hauptmenge des Rußes ablagert. Aus der ersten Kammer ziehen die Verbrennungsgase in eine zweite und eventuell dritte Kammer ab.

Während die erste Kammer, der Feuersgefahr wegen, solid aus Mauerwerk hergestellt ist, sind die folgenden Kammern aus auf Rahmen gespannter Leinwand zusammengesetzt, welche den Gasen Durchzug gestattet, während der Ruß zurückgehalten wird. Schließlich ziehen die Verbrennungsgase dann meist noch durch ein System von Säcken, in denen die letzten Rußanteile gesammelt werden. Die Leinwandwände und Säcke werden von Zeit zu Zeit durch Klopfen von dem daransitzenden Ruß befreit, um den Abzug nicht zu hindern.

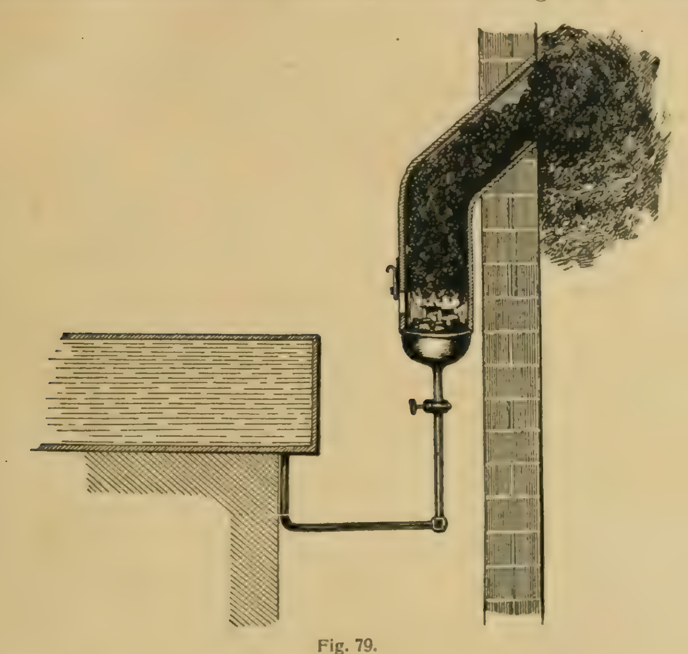


Fig. 79.

Neben dieser Methode, den Ruß in Kammern sich ablagern zu lassen, wird zuweilen auch eine andere in Anwendung gebracht, nach der man den Ruß an künstlich kühl gehaltenen Metallflächen auffängt. Zu diesem Zwecke hat Prechtl die Rußflamme unter hohlen, aus Eisenblech hergestellten Walzen angeordnet, welche von Wasser, das durch deren hohle Achse geleitet wird, durchflossen und auf diese Weise kühl erhalten werden. Die Flammen werden so eingestellt, daß sie bis an die Walzen heranreichen, der Ruß schlägt sich ziemlich vollständig auf den umlaufenden Walzen nieder und wird durch ein Schabemesser abgestrichen, so daß sich der Flamme immer neue, reine Flächen zur Rußablagerung bieten. Um den sich nicht niederschlagenden Ruß, der fortfliegen würde, zu sammeln, ist entweder jeder einzelne Apparat oder die gesamte Anlage mit einer Blechhaube überdeckt, durch welche die heißen Gase der Flammen und mit ihnen

der fliegende Ruß aufgefangen und durch ein gemeinsames Rohr in eine Sammelkammer geführt werden.

Nach einer anderen Anordnung sind die Flammen im Innern sich drehender Walzen angebracht, welche also Röhren darstellen, über die außen Wasser zur Kühlung fließt. Der Ruß schlägt sich an den Innenwänden der Walzen nieder und wird durch ein unter den Flammen angebrachtes Schabemesser, das ihn gleichzeitig an das eine Ende der Walze transportiert und dort in ein Sammelgefäß fallen läßt, abgestrichen.

Nach einem neueren patentierten Verfahren verbrennt Genthe-Leipzig geschmolzenes Naphthalin in Dochtlampen zu Ruß, wobei die Dochte und Dochthülsen gekühlt werden müssen, um die Sublimation unverbrannten Naphthalins zu verhindern.

In England arbeitet man mit einem von Martin und Grafton erfundenen Apparat, der für jede Lampe eine besondere Reihe von Sammelapparaten, d. s. etwa 5 m lange und 1 m im Durchmesser haltende Leinwandsäcke, die in Blechhülsen aufgehängt sind, vorsieht. Als gemeinsamer Vorsammler und Kühler dient ein weites vorgeschaltetes Rohr, in das alle nebeneinander aufgestellten Lampen als Durchgangsstelle gemeinsam ihre Rußdämpfe entsenden. Jede Reihe von Sammelapparaten endigt in einem Raum, in dem ein Schüttelsieb angeordnet ist, durch das die Dämpfe in den gemeinsamen Schornstein treten. In diesem Apparat soll sich der Ruß an den einzelnen Sammelstellen in verschiedenen Qualitäten ablagern.

Diese Arten der Lampenrußbereitung ergeben zwar ein für bestimmte Zwecke sehr vorteilhaftes Produkt, der Betrieb ist aber gegenüber der Gasrußbereitung, welche das allerfeinste Rußprodukt bietet, verhältnismäßig zu teuer, so daß nur mehr sehr wenig Lampenruß so hergestellt wird. Die Ausbeuten betragen 16—20% vom Öl.

Die Lampenruße sind tiefschwarz, sehr deckkräftig, geben aber matte Ölfarben und unterscheiden sich in dieser Beziehung vom Gasruß, der Farben mit mehr oder minder hohem Glanz liefert.

Unter Lampenruß im weiteren Sinne versteht man ferner den Gasruß, weil er auch von Lampen gebrannt wird.

Man unterscheidet auf dem amerikanischen Markte Lampblack und Carbonblack. Den ersteren gewinnt man durch ein Rauch- oder Schwelverfahren (smudge-process) aus Öl, Harz und sonstigen flüssigen oder festen Rohstoffen, letzteren aus Gasflammen, welche nach dem Blaksystem den Ruß auf gekühlte Flächen niederschlagen.

Gasruß.

Der auf die geschilderte Weise hergestellte Lampenruß und der in folgendem zu besprechende Gasruß sind Produkte, die ihres hohen Preises wegen nur für bestimmte Zwecke Verwendung finden, und zwar kommen hier in erster Linie die graphischen Farben — Buchdruck, Steindruck, Tuschen und feinste Zeichenkreiden — in Betracht.

Das Rohmaterial wird in gasförmigem Zustande verbrannt, die Gasrußbrennerei setzt also das Vorhandensein einer Gasbereitungsanstalt voraus oder sie verwendet das Gas, wie es als Naturprodukt der Erde entströmt. Der bei weitem überwiegende Anteil des Gasrußes wird auf letztere Weise hergestellt, und zwar in den Erdöldistrikten der Vereinigten Staaten von Nordamerika. Seit dem Jahre 1878 hat sich dort die Gasrußfabrikation zu einer hervorragenden Industrie ausgebildet. Die aus der Erde quellenden Gasströme werden gefaßt und dienen nicht nur als Rohmaterial für die Rußfabrikation, sondern auch als Heizmaterial für den Betrieb motorischer Maschinen, Heizung und Beleuchtung. Eine solche Fabrikation ist also die denkbar billigste und wirtschaftlichste. Die Ergiebigkeit der natürlichen Gasquellen ist freilich eine verschiedene und sie hält auch nicht immer in derselben Stärke an. Viele Rußfabriken sind daher von vornherein darauf eingerichtet, daß beim Versiegen der Gasquelle der Betrieb eingestellt, die ganze Anlage nach einer anderen Stelle, wo eine neue ergiebige Quelle angebohrt ist, verlegt und dort wieder eröffnet werden kann. Die Produktionen der amerikanischen Rußfabriken sind ganz bedeutende. So verbrennt eine solche Fabrik täglich — nach amerikanischen Angaben — 12 Millionen Kubikfuß Gas. Aus 8000 Kubikfuß wird 1 Pfund (450 g) Ruß gewonnen, so daß die Tagesproduktion 1500 Pfund, also annähernd 700 kg Gasruß beträgt. Nach anderen Angaben erfordert 1 kg Ruß 150—170 und mehr cbm Gas. Der Unterschied erklärt sich aus der verschiedenartigen Zusammensetzung der Gase.

Die in Pennsylvanien, Ohio und Westvirginien gelegenen Bohrlöcher sind sehr verschieden tief und das Gas entströmt ihnen oft unter starkem Druck. Es enthält 67—90 % Grubengas, 5—22 % Wasserstoff und als Hauptrußerzeuger 4—18 % Aethan und Aethylen, daneben kleine Mengen von Stickstoff, Kohlensäure, Kohlenoxyd.

Der Ruß wurde anfänglich in der Weise erhalten, daß man die Flammen gegen flache Steine oder Kesselblech schlagen ließ und abkratzte, auch sich drehende gekühlte Zylinder wurden verwendet.

Das Naturgas liefert einen so reinen Ruß, daß dieser nach dem Abkühlen sofort verpackt werden kann.

Die europäische Industrie kann die Konkurrenz mit dieser Art der Fabrikation natürlich schwer ertragen und so sind denn in der Tat die Gasrußbrennereibetriebe, welche sich ihr Gas in eigenen Anlagen herstellen, nicht sehr zahlreich. In Deutschland wird das in Thüringen aus Braunkohle gewonnene Gasöl (Solaröl) — welches auch für die Fettgasbeleuchtung der Eisenbahnwagen vergast wird — verrußt. Diese Anlage der Gasfabrikation ähnelt der der Steinkohlengasgewinnung. Man läßt das Öl in stetigem Strom in die etwa 2 m hohen und 60 cm im Durchmesser haltenden Retorten einlaufen. Das Gas gelangt mit den wässerigen und teerigen Verbrennungsprodukten zunächst in eine Vorlage, in der es Teer und Wasser der Hauptmenge

nach abscheidet, geht durch einen Skrubber, in dem es mit Wasser gewaschen wird, gelangt dann in einen mit Kalk beschickten Reinigungs- und Trockenapparat, und aus diesem durch den Gasmesser in den Sammelbehälter, aus welchem eine Rohrleitung zu den Brennapparaten führt. An Stelle des kohlenstoffreichen Fettgases hat man auch kohlenstoffärmere Gase, welche in besonderen Apparaten mit Kohlenwasserstoffen (z. B. Benzin) angereichert werden (Karburierungsprozeß), verrußt und besonders auch versucht, das Acetylen, welches einen tiefschwarzen Ruß liefert, für die Zwecke der Gasrußbrennerei zu verwerten, ohne jedoch in letzterem Falle durchschlagende Resultate zu erzielen. Dagegen hat man die beim Betriebe der Hochöfen entstehenden Gase, die bisher nur mit Rücksicht auf ihren Ammoniakgehalt nutzbar gemacht wurden, mit Erfolg auch für die Gasrußbereitung herangezogen. Die Apparate, welche zum Verrußen und gleichzeitig zum Auffangen des Rußes dienen, haben allmählich eine recht verwickelte Bauweise erfahren. Während man früher für diese Zwecke auch die Prechtlschen Walzen benützte, waren später in erster Linie die Thalwitzerschen Apparate im Betrieb; einen solchen stellt Fig. 80 dar. Der eigentliche Rußauffangeapparat ist die 80 cm im Durchmesser messende Platte A, welche oben und unten einen vorstehenden Rand hat, unten, um den Zug von den Flammen abzuhalten und den Ruß am Verfliegen zu hindern, oben, um für das Kühlwasser, welches in dem Maße, wie es von der heißen Platte verdunstet, durch eine Wasserleitung wieder zugeführt wird, als Behälter zu dienen. Die untere Fläche der Platte ist glatt abgedreht, unter ihr sind 5–7 Gasflammen, die aus einer für alle Apparate gemeinsamen Leitung gespeist werden, angeordnet, welche ihren Ruß an die gekühlte, sich langsam drehende Platte abgeben. Von einem feststehenden Schaber wird der Ruß von der Platte abgenommen und durch den Trichter T in das Sammelgefäß S gebracht. In die Mitte der Scheibe ist senkrecht nach oben eine hohle Achse aufgesetzt, welche den doppelten Zweck hat, die Verbrennungsgase der Flammen entweichen zu lassen und das Schnecken-

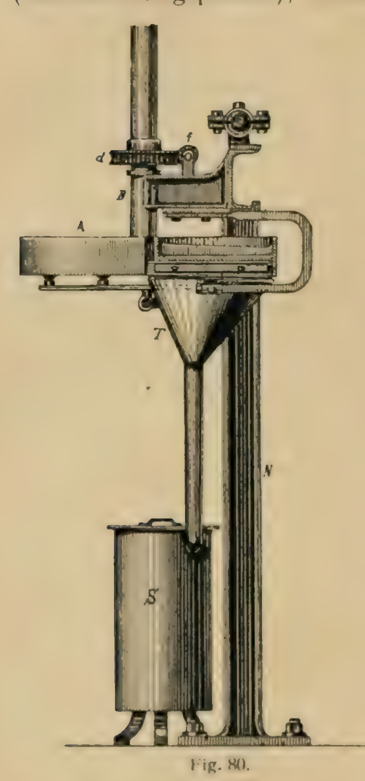


Fig. 80.

rad d aufzunehmen, vermittels dessen und der Schnecke f die Drehung der Platte bewirkt wird. Das Ganze ist an dem Eisenschaft N und das Gußstück B als Führung für die Achse montiert. Die Brenner sind nach Art der Argandbrenner gebaut und gestatten eine Regelung des Luftzutrittes zum verbrennenden Gase derart, daß die Beschaffenheit des erzielten Rußes beeinflußt werden kann; je reichlicher der Luftzutritt ist, um so geringer wird die Ausbeute des allerdings feineren, schwärzeren Rußes. Der Betrieb solcher Gasrußbrennereien ist Tag und Nacht ein fortlaufender. In 24 Stunden verbrennt ein Apparat etwa 8 cbm Gas und liefert je nach Qualität 750 bis 1500 g Ruß. Selbstverständlich beschränkt sich der Betrieb einer Gasrußbrennerei nicht auf einen oder einzelne Apparate, vielmehr verlangt schon eine Retorte in der früher angegebenen Größe für ihre Gasproduktion etwa dreißig solcher Thalwitzerschen Apparate. 100 kg Gasöl ergeben etwa 60 cbm Gas und, je nach Güte, 4—7 kg Ruß.

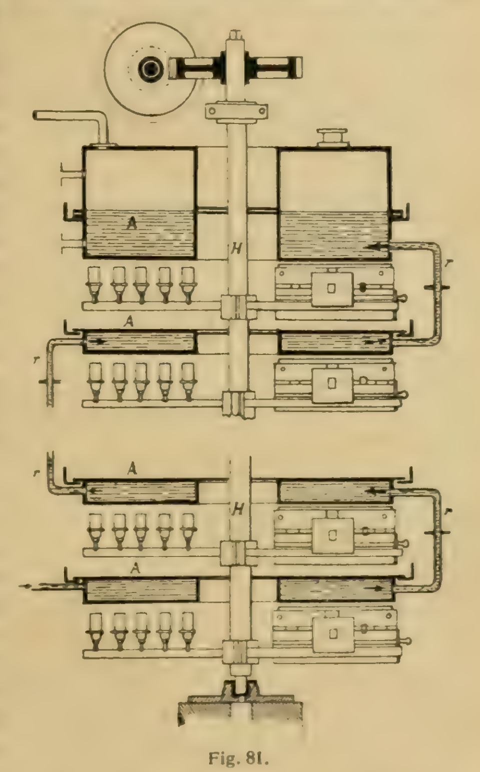


Fig. 81.

Neben den Thalwitzerschen Apparaten sind es besonders die von Robert Dreyer angegebenen, welche wegen ihrer geistvollen Ausgestaltung Beachtung verdienen. Besonders möge hier noch einer seiner Apparate erwähnt werden, welcher nicht nur für die Produktion einer größeren Menge Gasrußes geeignet ist, sondern auch die entstehende Verbrennungswärme derart nutzbar macht, daß er aus dem Kühlwasser Dampf von einer Spannung gewinnt, welcher als Betriebskraft für den Apparat selbst und eventuell noch einige andere Maschinen dienen kann. Das folgende diene zur kurzen Erklärung der obenstehenden Skizze, Fig. 81.

Die flachen Wasserbehälter AA dienen als Kühlgefäße für die Rußflammen. Sie sind durch Röhren r unter sich und mit dem obersten geschlossenen Gefäße A verbunden, das über dem Wasserspiegel den Dampfraum enthält; das Ganze bildet einen Dampfkessel, der in seinen einzelnen Teilen feststeht. Unter den Kühl-

gefäßen bewegen sich die Gasflammen mit der umlaufenden Welle H, welche gleichzeitig Schaber und Kästen mitnimmt, die den Ruß sammeln. Die Welle H ist hohl und dient zugleich als Gasleitung, welche den Brennern das Brennmaterial zuführt. Der Apparat soll etwa 1 Pferdekraft entwickeln und annähernd eine halbe für den eigenen Betrieb verbrauchen. An ihm brennen 168 Flammen, welche in 24 Stunden gegen 400 cbm Gas verbrauchen und 30—40 kg Ruß liefern. Die ganze Anlage wird in ein massives Häuschen eingebaut, das oben durch eine Esse den Gasen Abzug bietet.

Die Rußerzeugungsindustrie hat in den letzten Jahren nach allen Richtungen hin eine sehr eingehende Bearbeitung erfahren. Man hat die Verbrennungsherde verschiedenartig angeordnet, um die Ausbeuten, z. B. beim gewöhnlichen Flammruß, zu verbessern, oder Ruße von dichterem Gefüge oder schwererem spezifischem Gewichte zu erlangen usw.

Frank scheidet Kohlenstoff ab, indem er Kohlenoxyd, Kohlensäure oder diese Verbindungen enthaltende Gase auf Acetylen oder Karbide wirken läßt, wobei er das Gemisch durch erhitzte Röhren leitet, oder der Einwirkung des elektrischen Funkens aussetzt.

Die Elektrizität wird weiter für die Rußerzeugung dienstbar gemacht unter anderen von Houbon Le Raincy, der Acetylen und Wasserstoff unter Ausschluß von Luft und unter Druck in einem geschlossenen Behälter durch den elektrischen Strom zersetzt, wobei der entstehende Wasserstoff wieder zur Luftverdrängung und zur Verdünnung des Acetylens verwertet wird. Ferner von Morani, der ein Gemenge von Luft und Acetylen — eventuell unter Beimischung eines exothermischen Gases — unter einem Druck von 4 Atmosphären in einem Behälter komprimiert und elektrisch zersetzt, wobei unter einem Explosionsdruck von 15 Atmosphären Kohlenstoff abgeschieden wird.

Der Elektrizitäts-A.-G. vorm. Schuckert & Co., Nürnberg, ist ein Verfahren patentiert zur Darstellung von fein verteiltem Kohlenstoff aus Acetylen bzw. den Carbiden der Erdalkalien unter gleichzeitiger Gewinnung von Halogenwasserstoffen, bzw. deren Verbindungen. Danach wird Acetylen unter gleichzeitigem Zusatz eines Halogensubstitutionsproduktes der Kohlenstoffe erhitzt, oder ein Carbid mit einem Halogensubstitutionsprodukt in der Glühhitze aufeinander wirken gelassen. —

Ogilvy-Cincinnati schlägt in einem patentierten Verfahren vor, die rußenden Flammen gegen Wasserflächen zu richten, auf deren Oberfläche sich der Ruß ablagern soll, worauf er durch Filtration abgeschieden wird. Die Wasserfläche kann eine stehende oder fließende, die Flammen können fest oder beweglich sein. Dem Wasser sollen Lösungen von Hydroxyden oder Salzen zugemischt werden, wodurch die Niederschlagsfähigkeit des Rußes befördert wird.

Besondere Vorrichtungen zur Vergasung der Brennstoffflüssigkeit, welche eine intensivere Ausbeutung des Materials und die Verhinderung der Koksbildung bewirken sollen, sind Wegelin-Kalscheuren durch D.R.P. 202118 geschützt. Danach läßt man die Verbrennung oder Explosion in einer Art Kraftmaschine erfolgen. Man verwendet also Verbrennungsmotoren, oder für die Explosion von Gasen Explosionsmotoren. — Um die bei der Rußbrennerei sich entwickelnde Hitze nutzbar zu machen, hat sich Wegelin weitere Vorrichtungen patentieren lassen (D.R.P. 201262), nach denen er Teer aus einem Destillationsgefäße destilliert, die sich entwickelnden gasförmigen Kohlenwasserstoffe ohne Kondensation mit Luft zu Ruß verbrennt und die Verbrennungswärme zur Beheizung der Destillationsgefäße ausnützt. D.R.P. 127467, 179179. Verfasser nützt diese Wärme in der Weise aus, daß er die Röhren, welche die Verbrennungsgase und Rußdämpfe aus den S. 600 geschilderten Öfen in die heiße Kammer führen, durch einen kleinen darum gebauten Dampfkessel gehen läßt. Aus diesen Dampfkesseln findet eine stetige Destillation von Wasser statt. Das gewonnene destillierte Wasser wird in der Fabrikation verwendet.

Wegelin hat die Herstellung von Ruß durch Dissoziation von Gasen noch auf andere Weise zu einem ununterbrochenen Verfahren ausgebildet, welches ihm unter D.R.P. 198646 geschützt ist. Die zur Verarbeitung gelangenden Gase werden in komprimierten Zustand gebracht und es findet durch Entzündung und Explosion der Gase die Bildung des Rußes statt. Die Vorrichtung besteht im wesentlichen aus einem mit beweglichem Kolben arbeitenden Kompressor, an welchen unter Einschaltung von Rückschlagventilen Behälter angeschlossen sind, die mit verschließbaren Entleerungsöffnungen versehen sind. In diese Behälter wird nach Schließung von Verschlußorganen das Gas aus dem Kompressor hineingetrieben und komprimiert. Von dem Kolben ist ein Schiebergestänge abhängig, welches infolge elektrischen Kontaktschlusses die Entzündung des Gases herbeiführt. An dem Schiebergestänge sind noch Mitnehmer vorgesehen, welche durch Anstoß an die die Entleerungsöffnungen verschließenden Organe deren Öffnung und so die Entleerung der Behälter bewirken. Der Ruß gelangt durch Rohre in das Sammelgefäß.

Berthelot zeigte 1881, daß Acetylen durch Explosion bei gleichbleibendem Volumen in feinsten Kohlenstoff und Wasserstoff zerlegt wird. Diese Beobachtung ist in mannigfacher Weise technisch verwertet worden.

Berger & Wirth erzeugen nach D.R.P. 92801 aus reinem Acetylen oder in Mischung mit anderen Gasen auf besonderen Brennern einen Ruß für graphische Farben. Houbon zersetzt ein Gemisch von Acetylen und Wasserstoff unter Druck durch elektrische Entladung. D.R.P. 103862, Morani, verfährt in gleicher Weise

mit einem Gemisch von 3 Raumteilen Acetylen und 1 Raumteil Luft bei 4 Atmosphären Druck. Der Explosionsdruck beträgt 15 Atmosphären. Durch Zumischung exothermischer Kohlenwasserstoffe, z. B. Leuchtgas, kann man den Druck heruntersetzen. Machtolf bereicherte die Apparatur durch D.R.P. 194301 und zeigte, daß auch vorgewärmtes Ölgas und andere Kohlenwasserstoffe, auch flüssige, wie Benzol, Gasöl, Petroleum direkt gespalten und zur Rußherstellung verwendet werden können (D.R.P. 194939, 207520, 212435). Bosch preßt nach D.R.P. 268191 die zu zerlegenden Kohlenwasserstoffe durch eine Düse in die Spaltstelle; nach D.R.P. 270189 versetzt er das Acetylen in Schleuderbewegung, wobei es sich so stark verdichtet, daß die Spaltung durch Kompressionswärme oder durch Anordnung einer Zündung an der Spaltstelle ununterbrochen erfolgt. Bosch hat ferner ein Verfahren (D.R.P. 271901) beschrieben, durch das die Ruße von gasförmigen Beimengungen befreit werden, indem sie durch Ventilatoren in schleudernden Bewegungen durch geheizte Röhren gesaugt werden.

Nach dem Machtolfschen Verfahren arbeitete die Carbonium G. m. b. H. Offenbach im großen in Friedrichshafen und gewann neben Ruß einen reinen Wasserstoff als Nebenprodukt, welcher zur Füllung der Zeppelin-Luftschiffe diente. Die Reinigung des auf diesem Wege gewonnenen Rußes bewirkten Dieffenbach und Moldenhauer nach D.R.P. 263392, indem sie ihn mit Oxydationsmitteln (Na- oder Ca-Hypochlorit, Permanganat, Chromsäure, Braunstein und Schwefelsäure, Chlor, Brom usw.) behandelten. Die Beschaffenheit des Rußes erfährt dabei allerdings eine Verbesserung, das Verfahren ist aber zu teuer und umständlich, um praktisch brauchbar zu sein. Frank fand, daß man eine regelmäßige, teilweise Oxydation des Acetylens erzielt, wenn man als Oxydationsmittel Kohlenoxyd oder Kohlensäure anwendet; dabei wird nicht nur der Kohlenstoff des Acetylens abgeschieden, sondern auch der Kohlenstoff des angewendeten Oxydationsmittels, was eine Vergrößerung der Ausbeute zur Folge hat. Außerdem gestattet die Anwendung dieser Oxydationsmittel die Verwendung von Carbiden an Stelle des freien Acetylens. Die Zersetzung von Acetylen oder dieses enthaltenden Gemischen, auch Carbid, unter Abscheidung von Kohlenstoff findet statt, wenn man sie mit Kohlensäure, Kohlenoxyd oder diese enthaltenden Gasen mischt und dies Gemisch durch erhitzte Röhren leitet oder der Einwirkung des elektrischen Funkens unter Druck unterwirft. D.R.P. 112416.

Die Elektrizitäts-A.-G. vorm. Schuckert & Co. hat sich unter D.R.P. 132836 ein dem Frankschen Verfahren analog verlaufendes schützen lassen, nach dem ebenfalls Acetylen oder Carbid, anstatt Kohlenoxyd und Kohlensäure jedoch die Halogensubstitutionsprodukte des Kohlenstoffs, z. B.: C_2Cl_4, C_2Cl_6 und CCl_4 verwendet werden. Bei Verwendung von Acetylen wird

als Nebenprodukt Salzsäure gewonnen, z. B. $2 C_2H_2 + C_2Cl_4 = 4 HCl + 6 C$.

Thalwitzer lehrte die Verwendung von Benzoldämpfen zur Rußherstellung, indem er brennbare (Generatorgas, Wassergas) oder unverbrennbare gasförmige Verbrennungsprodukte, aber auch Luft mit Benzoldämpfen mischte (Karburierverfahren) und verbrannte. Besonders die Mischungen mit unverbrennbaren Gasen sollen einen Ruß von ganz hervorragender Feinheit ergeben haben. D.R.P. 109826 und 119830.

Ein Verfahren der Rütgerswerke Aktien-Gesellschaft, D.R.P. 208600, beruht auf der Zersetzung von gas- und dampfförmigen Kohlenwasserstoffen durch von außen zugeführte Wärme, wobei keine teilweise Verbrennung stattfindet. Danach wird der bei der Leuchtgasherstellung gewonnene Teer, der, von Wasser und Benzol befreit, bis 32 % freien Kohlenstoff enthält, der eine rußartige Beschaffenheit aufweist, mit Lösungsmitteln, wie schwerem Teeröl, Rohnaphthalin oder dgl. behandelt, wobei der Ruß zurückbleibt, der dann mit leichtem Teeröl weiter behandelt wird und dann 92—95 % Kohlenstoff neben Wasserstoff, Sauerstoff, wenig Schwefel und Stickstoff und 0,5 % Asche enthält. Er ist als Farbmaterial gut brauchbar, und die von der Wäsche herrührenden Filtrate sind ebenfalls vorteilhaft auf Ruß zu verarbeiten.

Es besteht eine große Anzahl weiterer Verfahren, die wir hier nicht eingehender behandeln können, vielmehr auf Sonderwerke verweisen müssen[1].

Die verschiedenen Rußsorten zu unterscheiden ist nicht leicht. Flammruß wird man in den meisten Fällen an seinem mehr oder minder hohen Gehalt an Empyreuma erkennen, von dem er nur in kalziniertem Zustande frei ist. Häuft man etwas Ruß auf Filtrierpapier und übergießt ihn mit Benzin oder einem anderen geeigneten Lösungsmittel, so wird die braungefärbte Empyreumalösung sich im Papier ausbreiten; beim Erhitzen von Ruß in einem Probierglase setzen sich Wasser und Empyreuma an den Wandungen ab. Lampen- und Gasruß sind empyreumafrei, sie haben — da sie bei höherer Temperatur entstanden sind — ein höheres spezifisches Gewicht. Flammruß hat ein spezifisches Gewicht von 1,65—1,75, Lampenruß 1,72—1,92 und Gasruß bis 2,25. Die Bestimmung erfolgt im Pyknometer in starkem Alkohol, da Wasser den Ruß nicht benetzt und anhaftende Luftbläschen nur schwer entfernt werden können.

Irgendwie erhebliche, bis 0,1 %, betragende Aschenmengen lassen auf Flammruß schließen, Lampen- und Gasruße sind so gut wie frei von Asche. Auch höherer Wassergehalt läßt Flammruß erkennen, wenn nicht etwa eine besonders feuchte Lagerung bei

[1] Köhler, Fabrikation des Rußes und der Schwärze. 2. Aufl. Braunschweig 1906. — Rose, Mineralfarben. Leipzig 1916. S. 32 ff.

anderen Sorten stattgefunden hat. Schwärze und Ausgiebigkeit (Deckkraft) der Ruße prüft man entweder, indem man streich- oder verdruckbare Farben von gleichem Rußgehalt damit anreibt und die Resultate gegeneinander vergleicht, oder indem man gleiche Rußmengen mit gleichen Mengen weißer Farbe mischt und die Tiefe des entstandenen Graus beobachtet. Der spezifisch leichtere Ruß wird die höhere Deckkraft zeigen.

Das „Bläuen" des Rußes mit Berlinerblau, das chemisch leicht nachzuweisen ist, wird heute kaum mehr geübt, ebensowenig die Beschwerung mit Schwerspat und Gips.

Der Ruß findet in der Hauptsache Anwendung als Farbmaterial [1]; insbesondere die Industrie der graphischen Farben verwendet alle Arten vom gewöhnlichen Flammruß bis zum feinsten Gasruß für die verschiedenen Sorten ihrer Produkte: Tusche usw.; doch auch in der Kunst- und Dekorationsmalerei, die sich ebenfalls der Schwärzen bedienen, verarbeitet man Ruß. Große Mengen werden auch zum Färben der Gummischuhe und der Gummiprodukte überhaupt, von Lackleder und Wachstuch, sowie zur Herstellung der Schallplatten der Grammophone verbraucht, ferner für Flüssige-Luft-Sprengstoffe. Der fette schwere Flammruß wird besonders zu Kohlenstiften und galvanischer und elektrischer Kohle verarbeitet. Neuerdings mischt man Ruß zur Erhöhung der Viscosität den Schmierölen bei, als Ersatz für Graphit.

---

[1] Schwarzfarben in der Anstrichtechnik. Farben-Ztg. 1920/21. — Herstellung von Schwarzfarben. Ebenda.

B) Die Farblacke.

Erster Teil.

Die Farbstoffe organischen Ursprunges und ihre Verarbeitung zu Farblacken usw.

Das zu Farbzwecken dienende Material, welches uns bisher beschäftigt hat, entstammt ausschließlich der anorganischen Natur, seine Bestandteile werden direkt oder durch chemische Umsetzung dem Mineralreich entnommen. Aber auch die organischen Naturreiche, das Tierreich und Pflanzenreich liefern der Farbentechnik ihre Beiträge, und wenn auch bis in die Mitte des vorigen Jahrhunderts die Menge und Auswahl an Farbtönen der organischen Materialien eine beschränkte war, so ist die Anwendung eines Teiles davon doch gewiß ebenso lange bekannt gewesen, als die der anorganischen Farben. Denn neben den alten Bildnismalereien, welche aus dem grauesten Altertume auf uns überkommen sind, finden wir aus den Zeiten der alten Inder, Perser, Syrer, Ägypter, Mexikaner und Peruaner auch Reste gefärbter Stoffe, an denen noch festgestellt werden kann, daß sie ihre Färbung Verfahren verdankten, welche mit den heute noch üblichen grundsätzlich übereinstimmen, und daß die angewendeten Farbstoffe dem Tier- und Pflanzenreich entstammten. In den Büchern Mosis wird schon der Purpur als die Farbe der priesterlichen Gewänder erwähnt und bei den circensischen Spielen der Römer waren die wetteifernden Parteien durch die Farbe ihrer Kleidung voneinander unterschieden. Mit Waid, einem blauen Pflanzenfarbstoff, bemalten die Britannier auf Kriegszügen ihre Körper.

Die Sage erzählt uns, daß die Säfte und das Blut einer von Hunden zerbissenen Purpurschnecke die erste Anregung zur Färbung von Stoffen gegeben hätten; historisch steht fest, daß man im Altertume Alkanna, Ginster, Krapp, Waid, Indigo, Galläpfel und verschiedene Flechtenfarbstoffe kunstgerecht zu verwenden wußte, d. h. also, daß man den Färbeprozeß kannte. —

Wenn wir uns nun den organischen Farbstoffen zuwenden, so werden wir in Zukunft den Begriff des „Farbstoffes", d. h. eines Stoffes, mit dem gefärbt wird, in genau umschriebener Auslegung gebrauchen müssen, denn das, was die organische Natur uns an

Farbeprodukten bietet, sind in der eigentlichen Bedeutung des Wortes Färbestoffe, nicht „Farben“ in dem Sinne, wie es die anorganischen sind. Diese werden fast ausschließlich in der Weise verwendet, daß sie, mit einem Bindemittel in geeigneter Weise verarbeitet, auf die Oberfläche des Gegenstandes, dem sie ihre Färbung verleihen sollen, aufgetragen werden. Die kompakte Masse ihres Körpers bedeckt dann die belegte Fläche, Farbe und Bindemittel wirken zusammen, um die ursprüngliche Färbung der gestrichenen Fläche verschwinden zu lassen — die Wirkung kommt auf mechanische Weise zustande. Der betreffende Gegenstand ist also nicht im eigentlichen Sinne gefärbt, er ist vielmehr nur oberflächlich mit einer gefärbten Schicht belegt.

Anders ist es bei den organischen Farbstoffen. Diese zeigen sich zwar im trockenen Zustande als gefärbte Körper, aber diese Färbung ist von der, welche sie in wässeriger oder alkoholischer Lösung zeigen, oft ganz verschieden. Die wenigsten organischen Farbstoffe besitzen eine nennenswerte Deckkraft ; würde man sie in wässeriger oder alkoholischer Lösung oder Aufschlämmung auf Körper auftragen, welche nicht rein weiß, also ungefärbt, sind, so würde die Farbwirkung in keinem Falle zur Geltung kommen. Die meisten organischen Farbstoffe sind ausgesprochene Lasurfarben, und sie kommen für die meisten Zwecke erst zur Wirkung, wenn sie ihre Färbung einem anderen Körper mitgeteilt, diesen zum Träger, zur Basis ihres Färbevermögens, gemacht haben. Die organischen Farbstoffe setzen also, um zur Wirkung zu kommen, einen Färbeprozeß voraus, durch den sie auf eine meist weiße — farblose — Unterlage befestigt werden. Diese Unterlage kann mineralischer Natur sein, dann sprechen wir von Pigmentfarben, oder sie kann aus Pflanzen- oder Tierfaser bestehen und es ergibt sich dann die Stoffärberei und Zeugdruckerei Abgesehen von einigen minder wichtigen, sind diese beiden Methoden der Verwendung der organischen Farbstoffe die bei weitem wichtigsten.

Das Fixieren des organischen Farbstoffes auf seine Unterlage geschieht meist auf chemischem Wege, indem man entweder den fertigen Farbstoff auf die Basis fällt, niederschlägt, oder aber, indem man den Farbstoff erst auf der Basis entwickelt.

Die Stoffärberei und Zeugdruckerei ist ein Gebiet für sich, das uns hier nur nebenher interessieren soll ; wir werden uns dagegen eingehend mit den Pigmentfarben (Körperfarben) zu beschäftigen haben, welche in der Technik als Farblacke (weniger zutreffend als Lackfarben) bezeichnet werden, und in der Art ihrer Verwendung den anorganischen Farben gleichkommen.

Eingeteilt werden die organischen Farbstoffe in folgende Hauptgruppen :

I. Natürliche Farbstoffe :

1. solche tierischen Ursprunges,
2. solche pflanzlichen Ursprunges.

II. Künstliche Farbstoffe:

Teerfarbstoffe.

Diese letzteren werden aus dem Steinkohlenteer (in neuester Zeit hat auch der Braunkohlenteer und die Petroleumverarbeitung in einzelnen Fällen das Rohmaterial geliefert) dargestellt, sie sind also gewissermaßen auch Abkömmlinge der Pflanzen, und man könnte sich vorstellen, daß in den Teerfarbstoffen alle die lebhaften und leuchtenden Farben wieder aufleben, mit denen sich vor Jahrtausenden die Vegetation geschmückt hat, deren fossile Überreste wir jetzt in der Kohle uns nutzbar machen.

Wenn an Stelle der Bezeichnung Teerfarbstoffe sehr oft noch, und selbst von sachverständiger Seite, die Benennung Anilinfarbstoffe gebraucht wird, so ist das durchaus fehlerhaft. Anilinfarbstoffe sind zwar immer Teerfarbstoffe, aber bei weitem nicht alle Teerfarbstoffe sind Anilinfarbstoffe, diese waren nur die ersten Farbprodukte, welche aus dem Steinkohlenteer gewonnen wurden.

Die Farbstoffe des Tier- und Pflanzenreiches sind meist fertig gebildet in den Organismen enthalten, aus denen sie gewonnen werden, und erfordern zu ihrer Entwicklung da, wo sie nicht fertig, sondern nur vorgebildet vorkommen, nur eine einfache Behandlung. Auch ihre Abscheidung aus dem Rohmaterial ist fast immer eine verhältnismäßig einfache. Die Teerfarbstoffe dagegen sind niemals fertig gebildet im Teer enthalten, dieser liefert vielmehr immer nur das Rohmaterial für die Herstellung von sogenannten Zwischenprodukten verschiedener chemischer Zusammensetzung, aus denen dann durch oft sehr weitläufige und umständliche Behandlung erst die Farbstoffe gewonnen werden. Und so sind es denn auch drei verschiedene bedeutende Industrien, welche an der Herstellung der Teerfarbstoffe Anteil haben: Die Leuchtgasfabrikation (neuerdings auch der Hochofenbetrieb und die Kokerei), welche das Rohmaterial, den Teer, liefert; sodann die hochentwickelte Industrie der Zwischenprodukte, welche aus dem Teer die zur Farbstoffbereitung geeigneten Verbindungen abscheidet und zum Teil schon einer chemischen Vorbearbeitung unterwirft, um sie dann der dritten Industrie, der eigentlichen Teerfarbstoffabrikation, zuzuführen.

Während, wie schon erwähnt, die Tier- und Pflanzenfarbstoffe zum Teil schon im grauesten Altertum bekannt und verwendet wurden, sind die Teerfarbstoffe erst eine Errungenschaft der modernen wissenschaftlichen Chemie, und ihre Darstellung geschah zuerst gegen die Mitte des vorigen Jahrhunderts. Allerdings ist die Teerfarbstoffindustrie in der kurzen Zeit ihres Bestehens derartig angewachsen, daß neben ihren Produkten die anderen organischen Farben nur mehr eine sehr beschränkte Bedeutung haben.

In einer ganzen Reihe von Fällen sehen wir, wie an die Stelle von natürlichen Farbstoffen künstliche getreten sind, welche in ihrer Farbwirkung meist lebhafter und leuchtender sind und deren fabrik-

mäßige Herstellung nach bestimmten Vorschriften eine größere Gewähr für einen jederzeit gleichmäßigen Ausfall der Färbungen und Tönungen bietet. Das Rohmaterial zu den künstlichen Farbstoffen steht jederzeit zur Verfügung, während die Pflanzen und Tiere meist nur zu bestimmten Perioden ihre Farbstoff liefernden Produkte darbieten. Die Folge davon ist, daß die künstlichen Farbstoffe meist billiger und in beliebig großen Mengen dargestellt werden können. In manchen Fällen ist die chemische Zusammensetzung der natürlichen Farbstoffe genau dieselbe wie die der künstlichen, welche an ihre Stelle getreten sind: z. B. Krapp (Alizarin) und Indigo. Da es sich hier also um die gleichen chemischen Verbindungen handelt, so sind auch die Eigenschaften, insbesondere die Beständigkeit gegen die Einwirkung von Licht, Luft und chemischen Einflüssen die gleichen, der Ersatz des Naturproduktes durch ein Kunstprodukt ist also ein vollkommener. Im allgemeinen besteht eine derartige chemische Gleichartigkeit nicht, aber dennoch sind fast durchweg die Kunstprodukte an Widerstandsfähigkeit den natürlichen Farbstoffen gleichwertig. Die meisten Produkte beider Arten sind in dieser Beziehung nicht fähig, weitgehenden Ansprüchen zu genügen, und leider sind es gerade die lebhaftesten und leuchtendsten Färbungen, deren Beständigkeit die geringste ist. Im allgemeinen ist es aber durchaus falsch, wenn, wie das zuweilen geschieht, die Beständigkeit der künstlichen organischen Farbstoffe geringer als die der natürlichen geschätzt wird, ja es gibt künstliche organische Farbprodukte, die nicht nur in Licht- und Luftbeständigkeit, sondern auch in anderer Beziehung den anorganischen Farben gleichkommen, in vielen Fällen sogar überlegen sind.

Was die Nomenklatur der organischen Farbstoffe anbelangt, so herrscht in ihr leider dieselbe Systemlosigkeit, wie es bei den anorganischen Farben der Fall ist. Eine große Anzahl fremdsprachiger überlieferter Benennungen, und solche, welche die Herkunft oder den pflanzlichen oder tierischen Ursprung in irgendeiner Form andeuten, wird man als berechtigt anerkennen, die vielen nichtssagenden Phantasienamen helfen dagegen die Unsicherheit und Unbestimmtheit im Handel und Verkehr nur steigern. An Stelle der oft außerordentlich verwickelten und für den Nichtchemiker ganz unverständlichen wissenschaftlich-chemischen Bezeichnungen der Farbstoffe nach ihrer chemischen Zusammensetzung, sind in den meisten Fällen kürzere wissenschaftliche oder historische oder sonst in irgendeiner Weise zu deutende Benennungen, seltener Phantasienamen, getreten.

Über die Verwendung der organischen Farbstoffe wird im allgemeinen später noch ausführlich zu sprechen sein, nachdem sie eingehend behandelt und damit das Verständnis für die verschiedenen Arten ihrer Anwendung und Verarbeitung erweckt ist. Wir müssen uns aber hier schon mit einer Form, in der die organischen Farben

vorzüglich auf den Markt gelangen und die wir bereits erwähnt haben, beschäftigen, weil in dieser Gestalt die organischen Farben in gleicher Weise wie die anorganischen der Technik der Malerei aller Art zugänglich gemacht werden, und weil in ihr auch in vielen Fällen die Gewinnung, besonders der natürlichen Farbstoffe, aus ihrer Muttersubstanz vorgenommen wird. Es handelt sich um die sogenannten Farblacke (Lackfarben; diese letztere Bezeichnung ist weniger gut, weil sie leicht eine Verwechslung mit den gefärbten fetten und spirituösen Streichlacken zuläßt).

Ein Farblack entsteht, wenn ein organischer Farbstoff auf einen weißen (farblosen) oder auch leicht gefärbten mineralischen Körper so fixiert wird, daß das Produkt ein homogen gefärbtes Ganzes von einer bestimmten Widerstandsfähigkeit darstellt; insbesondere soll die Färbung eine wasserbeständige sein, d. h. man soll den fertigen Farblack, der aus wässeriger Lösung des Farbstoffes gewonnen wird, mit Wasser behandeln können, ohne daß er von der Farbe an das Wasser abgibt: blutet, wie der Fachausdruck lautet. Ein Farblack besteht also aus dem Farbstoffe und dem Farbstoffträger, dem Korpus, Substrat, der Basis, wie dieser Träger auch bezeichnet wird. In dieser einfachsten Form, aus nur zwei Bestandteilen zusammengesetzt, kennen wir nun allerdings nur sehr wenige Farblacke, nämlich nur die, bei denen zwischen Farbstoff und Substrat eine chemische Affinität besteht, welche eine chemische Verbindung zwischen beiden und damit das Haften des Farbstoffes auf seiner Unterlage bedingt. In den meisten Fällen muß aber die Fixierung des Farbstoffes durch eine besondere Reaktion bewirkt werden, derart, daß der Farbstoff in wässeriger Lösung mit dem Substrat aufgeschlämmt und durch Zusatz eines oder mehrerer Fällungsmittel, in Form gelöster Salze oder Säuren oder Alkalien, eine unlösliche Farbstoffverbindung hergestellt und gleichzeitig auf das Substrat niedergeschlagen wird. In anderen Fällen kann auch das Substrat erst gleichzeitig mit dem Farbstoff durch die Fällungsoperation in unlöslicher Form ausgeschieden und angefärbt werden. Den Fällungsmitteln werden oft noch Salzlösungen als Nüancierungsmittel zugegeben. Statt eines Farbstoffes und eines Substrates können auch gleichzeitig oder nacheinander mehrere Farbstoffe auf ein oder auf Gemische verschiedener Substrate niedergeschlagen werden. Durch einen solchen Verlackungsvorgang hat man schon in alten Zeiten aus natürlichen organischen Farbstoffen Körperfarben hergestellt.

Infolge der sehr verschiedenartigen chemischen Eigenschaften der organischen Farbstoffe sind die Verfahren, nach denen die Fällung und Fixierung des Farbstoffes auf das Substrat vorgenommen werden muß, von großer Mannigfaltigkeit. Hierauf einzugehen, wird Aufgabe des speziellen Teiles sein. Als typisches Beispiel wollen wir einen einfachen Ponceaulack heranziehen. Wir können als Substrat entweder Blanc fixe, Chinaclay, Ton in aufgeschlämmter Form, oder

Tonerdehydrat in frisch gefälltem Zustande, oder aber auch ein Gemenge aus zwei oder mehreren dieser Stoffe wählen. In diese Aufschlämmung geben wir die Ponceaulösung und stellen ein inniges Gemisch durch Rühren her. Als Fällungsmittel dient eine Lösung von Chlorbaryum, welche den Farbstoff in Form einer Barytverbindung auf das Substrat fixiert. Das Fällungsprodukt ausgewaschen, getrocknet und zerkleinert, stellt ein ponceaurotes Pulver, einen Ponceaulack, dar.

Wie schon erwähnt, kann statt eines Substrates auch ein Gemisch mehrerer, als Substrate dienender Körper angewendet werden, und die Gesichtspunkte, welche hierbei maßgeblich sind, sind verschiedener Natur. Das Substrat par excellence für Farblacke ist das Tonerdehydrat. Mit diesem werden die reinsten und feurigsten und dabei vollkommen lasierenden Farblacke erzielt, wie sie z. B. für die Kunstmalerei und für die graphischen Gewerbe von hoher Bedeutung sind. So beruht z. B. das in neuerer Zeit zu so großer Vollkommenheit ausgebildete Dreifarbendruckverfahren auf der Verwendung reiner lasierender Farblacke. Solche Produkte sind natürlich auch im allgemeinen die teuersten. Für manche Zwecke wiederum ist aber das Lasieren der Farblacke nicht notwendig, ja unter Umständen sogar den Zwecken nicht entsprechend, z. B. in der Dekorationsmalerei, Tapetendruckerei usw., und man beabsichtigt oft auch, durch Zugabe billigeren Materials die Farbprodukte wohlfeiler herzustellen. In solchem Falle verwendet man Substratgemische aus Tonerde mit Chinaclay, Ton, Gips, Blanc fixe, Bleisulfat, Grüner Erde usw., oder man läßt in manchen Fällen das Tonerdehydrat ganz fehlen und erzielt sodann Produkte, die mehr oder weniger den Charakter einer Lasurfarbe verlieren, unter Umständen sogar — wie bei der Verwendung von Bleisulfat — vollkommene Deckfarben werden und in den meisten Fällen sich auch billiger im Preise stellen. Für den Preis eines Farblackes ist übrigens in erster Linie der Preis des Farbstoffes, nicht der des Substrates maßgeblich. In den Handel kommen die Farblacke als trockene Pulver, unregelmäßige Brocken und in regelmäßigen Formen: Hütchen, Sterne, Scheibchen, geriffelte Bänder und andere; für sehr viele Zwecke, insbesondere für die Tapeten- und Buntpapierfabrikation, werden die Farblacke in Form eines wässerigen Teiges geliefert. Die Apparate für die Fällung, Reinigung, Trocknung und Zerkleinerung der Farblacke sind dieselben, die wir bereits bei den Mineralfarben kennen gelernt haben.

Bei der Stofffärberei besteht die anzufärbende Grundlage aus Webeprodukten, Stoffen, die Pflanzen- und Tierprodukte sein können: Leinen, Baumwolle, Wolle, Seide. Würden wir solche Stoffe mit einem mineralischen Farbstoff einreiben, etwa mit Chromgelb oder mit Rötel, so könnten wir wohl scheinbar eine Färbung erzeugen, aber beim Klopfen und Reiben oder Waschen des so gefärbten

Stoffes würde sich die Mineralfarbe, welche ja nur oberflächlich aufgetragen ist, leicht und vollständig wieder entfernen lassen.

Einen kunstgerecht gefärbten Stoff kann man reiben, klopfen und in Wasser waschen, ohne daß er seine Farbe wieder abgibt. Betrachtet man die beiden Produkte nebeneinander durch das Mikroskop, so bemerkt man auf dem mit Mineralfarbe behandelten Stoff die einzelnen, isolierten, auf der Oberfläche abgelagerten Farbpartikelchen, während der mit organischen Farben gefärbte Stoff seine Farbe durch die ganze Masse angenommen hat.

Um einen organischen Farbstoff in den für den Färbevorgang geeigneten Zustand zu versetzen, müssen wir ihn in die feinste Verteilung überführen, d. h. ihn auflösen, und zwar in Wasser oder in Alkohol, welche neben einigen anderen weniger wichtigen Stoffen die hauptsächlichsten Lösungsmittel für alle organischen Farbstoffe sind. Tauchen wir in eine solche Lösung je einen Streifen von Baumwolle, Wolle und Seide, so werden wir sie alle drei mehr oder minder gefärbt herausziehen. Aber nicht alle drei werden den Farbstoff auch festhalten, wenn wir die gefärbten Streifen nun mit Wasser behandeln. Färben wir z. B. Wolle in einer alkalischen Lösung von Phenolphthalein, so wird sie zwar rot, aber beim Waschen in Wasser wieder weiß, sie läßt den Farbstoff los. Wurde die Wolle aber mit Fuchsin gefärbt, so bleibt sie rot, auch wenn wir sie lange und wiederholt in Wasser waschen. Wenden wir statt der Wolle Seide an, so finden wir ebenfalls eine echte Anfärbung durch Fuchsinlösung; nehmen wir dagegen Baumwolle, so sehen wir, daß diese den Fuchsinfarbstoff nicht auf sich haltbar niederzuschlagen vermag. Wir bemerken hier also ein verschiedenes Verhalten der tierischen und der pflanzlichen Faser den gleichen Farbstoffen gegenüber, und dieses ist durch die verschiedenartige chemische Zusammensetzung der Fasern bedingt. Anderseits sehen wir aber auch, daß verschiedene Farbstoffe sich derselben Faser gegenüber einmal haltbar anfärbend, einmal nicht färbend verhalten und dies ist ein Beweis dafür, daß auch die Farbstoffe chemisch differenzierte Stoffe sind.

Die Fälle allerdings, in denen der Farbstoff und die Faser sich direkt, ohne weitere Hilfe anfärben, sind die selteneren; im allgemeinen muß der Färbevorgang durch die Nebenwirkung weiterer chemischer Einflüsse unterstützt werden. Dies geschieht durch Zusatz von Körpern, welche mit dem Farbstoff unlösliche Verbindungen eingehen und ihn in dieser Form auf der Unterlage festhaften lassen.

Die praktische Verwendung der Farbstoffe organischer Natur beruht also darauf, daß entweder ein bestimmtes zu färbendes Material vermöge seiner besonderen Eigenschaften den Farbstoff ohne weitere Hilfsreaktionen fest an sich bindet, oder daß die Bindung von Farbstoff und zu färbendem Material durch chemische Hilfsreaktionen bewirkt wird. Im ersteren Falle ist die Anfärbung aber

keine mechanische und nicht etwa mit der vorhin erwähnten mechanischen Färbung eines Stoffes mit Rötel oder Chromgelb zu vergleichen, sie wird vielmehr als eine chemische angesehen, indem die chemischen Eigenschaften des zu färbenden Körpers und die des Farbstoffes sich in einer Weise ausgleichen, daß dadurch eine vollkommen charakterisierte Verbindung, ein Salz, entsteht. Dasselbe ist bei der Färbung unter Anwendung von Zusätzen der Fall, nur daß hier die Verbindung eine umständlichere wird, weil drei oder mehr Bestandteile — Farbstoff, zu färbendes Material und ein oder mehrere Zusätze — daran teilnehmen. Bei diesen verwickelteren Färbungsvorgängen gehen dann auch chemische und mechanische Erscheinungen nebeneinander her, insbesondere treten hier auch Adsorptionsvorgänge in die Erscheinung.

Farbstoffe, welche sich auf einen bestimmten Stoff direkt fixieren, werden als substantive bezeichnet. So ist das Fuchsin für die tierische Faser ein substantiver Farbstoff. Adjektive Farbstoffe sind alle diejenigen, welche zu ihrer Fixierung chemischer Hilfsreaktionen bedürfen.

Bei genauerer Prüfung der Farbstoffe auf ihre chemischen Eigenschaften hat man gefunden, daß ein Teil sich wie Säuren verhält, ein anderer Teil wie Basen, man unterscheidet daher saure und basische Farbstoffe. Der Weg, aus derartig beschaffenen Körpern, Farbstoffen und zu färbendem Material, Salze zu bilden, liegt natürlich sehr nahe; man wird saure Farbstoffe mit Basen und basische Farbstoffe mit Säuren zusammenbringen, und auf diese Weise genau in derselben Weise zu Salzen gelangen, wie es z. B. geschieht, wenn aus Chromsäure und Blei das Bleichromat hergestellt wird.

Weniger einfach ist das Verfahren bei den chemisch indifferenten oder wenig charakterisierten und den ihrer Konstitution nach unbekannten Farbstoffen. Unter diesen sind die sogenannten Entwicklungsfarben solche, die schwer oder gar nicht löslich sind und daher aus ihren Bestandteilen erst auf dem zu färbenden Körper entwickelt werden, oder aber durch einen Reduktionsvorgang gewissermaßen erst in einen halbfertigen Zustand zurückversetzt, in diesem mit den zu färbenden Stoffen vereinigt und dann durch Oxydation wiederhergestellt werden. Andere Farbstoffe verlangen eine vorbereitende Behandlung der Faser oder des zu färbenden Körpers mit metallischen Verbindungen, welche in diesem Falle als „Beizen" bezeichnet werden, und wir sprechen dann von „Beizenfarbstoffen". Je nach Auswahl der Beize ist es in vielen Fällen möglich, mit demselben Farbstoff ganz verschiedene Färbungen zu erzielen, wovon in der Praxis ein umfassender Gebrauch gemacht wird. Bei den Salzfarben wird die Abscheidung des Farbstoffes aus der Lösung durch Zusatz von Glaubersalz, Kochsalz oder ähnlichen, beim Färbeprozeß nicht direkt durch Umsetzung, sondern nur indirekt durch ihre Gegenwart wirkenden Salzen befördert, und bei

den Schwefelfarben erfolgt die Bildung der Farbe erst nach Aufnahme des Farbstoffes in den zu färbenden Körper durch Oxydation auf Zusatz von wasserlöslichen Sulfiden.

Die elementaren Bestandteile, aus denen sich die organischen Farbstoffe zusammensetzen, sind in erster Linie Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, ferner Chlor, Brom, Jod, Schwefel, Arsen und viele Metalle und Alkalien. Die Farbstoffe treten nicht nur als einfache organische Verbindungen auf, sondern sind als Salze und Halogenverbindungen in der mannigfaltigsten Weise mit anorganischen und mineralischen Körpern verkettet.

Bei der großen Mannigfaltigkeit in den Eigenschaften, in der Natur und der Art der Anwendung der organischen Farbstoffe ist es ganz unmöglich, eine rein systematisch durchgeführte Einteilung aller organischen Farbstoffe auf wissenschaftlicher Grundlage aufzustellen. Wir haben daher in dem Gesagten nur eine allgemeine Übersicht über die Eigenschaften der natürlichen und künstlichen Farbstoffe geben wollen und sind dabei auf Einzelheiten und weitere Ausführungen nicht eingegangen, um später nicht in Wiederholungen zu verfallen. Die Teerfarbstoffe, deren Entdeckung und Darstellung auf systematischer wissenschaftlicher Forschung beruht und die eingehend in allen ihren Eigenschaften studiert sind, konnten aus diesem Grunde auch auf wissenschaftlicher Grundlage eingeteilt werden, wovon später noch die Rede sein wird.

Ebenso hat das Studium der Teerfarbstoffe Theorien gezeitigt, welche sich mit dem Zustandekommen der Färbung beschäftigen; auch auf diesen Gegenstand werden wir besser bei Besprechung der Teerfarbstoffe zurückkommen.

Die Kenntnis des Verhaltens der Teerfarbstoffe gegen Eiweißstoffe und die zwischen ihnen stattfindenden Umsetzungen ist nicht allein für die Theorie der histologischen Färbungen und demzufolge für die mikrochemische Analyse der Gewebe im technischen wie im medizinischen Sinne von Wichtigkeit, sondern eröffnet auch die Aussicht, damit viele allgemeine Fragen der physiologischen Chemie klären zu können. Professor Dr. Martin Heidenhain in Tübingen hat die Ergebnisse seiner Untersuchungen „Über chemische Umsetzungen zwischen Eiweißkörpern und Anilinfarben" in einem 1902 in Bonn (Emil Stauß) erschienenen Buche veröffentlicht.

I. Natürliche Farbstoffe.

1. Farbstoffe tierischen Ursprungs.

Karmin.

In Mexiko und Zentralamerika ist die Schildlaus Coccus cacti einheimisch, welche mit Vorliebe auf der Nopalpflanze lebt und auf dieser auch an anderen Orten gezüchtet wird. Die Weibchen dieser Schildlaus sammelt man kurz vor der Zeit, zu welcher sie ihre Eier ablegen, tötet sie durch heißes Wasser, Dampf oder trockene Hitze und trocknet die Leiber aus, welche dann als bis 2 mm lange ovale Körperchen als Farbdroge in den Handel kommen und unter dem Namen: Cochenille (cochineal, coccionella) das Rohmaterial des Karmins darstellen.

Die Eier an der Bauchseite der Tiere sind mit einem grauen Staub umhüllt, der erhalten bleibt, wenn die Tötung durch trockene Hitze bewirkt wird. Die so erzeugte Cochenille heißt silbergraue (Taspeada). Durch Eintauchen in heißes Wasser scheidet sich etwas roter Farbstoff aus und trocknet auf der Oberfläche der Cochenille auf, sie braunrot bis dunkel färbend. Solche Cochenille heißt schwarze (Negra oder Renegrida, auch Zacatill).

Die Cochenille war schon vor der Entdeckung Amerikas bekannt, und die Schildläuse wurden bereits gezüchtet, wenn man auch damals, und noch bis 1729, wo Runscher die Tatsache feststellte, daß es sich um Tiere handle, die Cochenille für ein Pflanzenprodukt hielt.

Im Anfang des 19. Jahrhunderts wurde die Cochenillekultur nach den Kanarischen Inseln, Algier, Java und nach Spanien verpflanzt, so daß heute eine größere Anzahl von Qualitäten auf dem Markte erscheint. Am meisten geschätzt ist die Hondurascochenille.

Der Versand der Cochenille geschieht in Binsen- oder Bastsäcken, sogenannten Seronen, welche etwa 75 kg Inhalt haben. 1 kg Cochenille erfordert etwa 140000 Insekten.

Der in der Cochenille enthaltene Farbstoff ist der Karmin, der mehr oder minder reine Karminsäure darstellt. Daneben ist noch ein Coccerin genanntes Wachs vorhanden. Die Vorschriften zur Herstellung des Karmins aus der Cochenille sind zahlreich, die be-

währteren sind aber Fabrikationsgeheimnisse. Sie beruhen auf der Tatsache, daß heiß hergestellte wässerige Auszüge der Cochenille beim Stehen und auf Zusatz von kleinen Mengen Säuren und salzartigen Körpern allmählich ein sehr feines rotes Pulver ausscheiden. Getrocknet, in Pulver oder zu Stücken gepreßt, kommt der so gewonnene reine Karmin in den Handel.

Wenn man gepulverte Cochenille unter Luftabschluß mit Ammoniak digeriert und den entstandenen Brei längere Zeit (einen Monat) der Ruhe überläßt, dann in einer Pfanne unter Erwärmen das überschüssige Ammoniak verdunstet, den zurückbleibenden Brei in dicker Schicht auf Tücher streicht und trocknen läßt, so erhält man die präparierte oder ammoniakalische Cochenille (Cochenille ammoniacale), welche in Brocken und Tafeln in den Handel kommt und früher ein geschätztes Präparat in der Färberei war, in der es statt der Cochenille selbst Verwendung fand.

Die Verbindung des Cochenillefarbstoffes und anderer Bestandteile einer Cochenilleabkochung mit Tonerdehydrat — zuweilen auch Zinn — ist der bekannte Karminlack (Florentiner-, Münchener-, Wiener-, Venezianer-, Kugellack, Neurot, Karmesinlack, Cochineollake usw.) Die Fällung geschieht, indem man zu der Cochenilleabkochung eine Alaunlösung gibt und dann Sodalösung hinzufügt. Das dabei sich ausscheidende Tonerdehydrat reißt den Farbstoff mit sich nieder und stellt getrocknet ein karmesinrotes, ins Violette gehendes Farbpulver dar. Wünscht man die Tönung mehr ins Scharlachrote spielend, so wird ein Zusatz von wenig Zinnchlorid zur Alaunlösung gegeben. Der entstehende voluminöse Niederschlag kann in seiner Farbtiefe je nach Bedarf und Wunsch abgestimmt werden. Je weniger Alaun man zur Anwendung bringt, um so farbkräftiger wird der Farblack ausfallen. Man stellt auch Mischlacke her, indem man Cochenille auf Alizarinlacke fällt und dadurch sehr leuchtende und beständige Krapplacke erhält, auch auf Zinnober werden Cochenillelacke niedergeschlagen.

Bevor man die roten sogenannten Azofarbstoffe (siehe später unter Teerfarbstoffe) kannte, diente die Cochenille vorwiegend in der Färberei zur Erzeugung scharlachroter Töne, die auf anderem Wege in gleicher Leuchtkraft kaum zu erzielen waren. Man wandte verschiedene Beizen an und erhielt auf Tonerdebeize mehr violettstichige Karmesinfarben, mit Zinnbeizen scharlachrote Tönungen. Heutigentags hat die Cochenille stark an Bedeutung eingebüßt und man verwendet sie vorwiegend nur noch für Aquarellfarben und in der Mikroskopie zum Färben der Präparate. Seiner Ungiftigkeit wegen ist Karmin dann auch besonders noch zur Herstellung von Schminken und in der Konditorei und der Gastronomie zum Färben von Zuckerwaren und Erzeugnissen der Kochkunst im Gebrauch.

Verfälscht wird Cochenille durch Bleistückchen und Feilspäne, welche man durch Verreiben im Mörser und Abschlämmen erkennt.

Extrahierte Tiere werden mit Rotholzextrakt aufgefärbt und durch Schütteln mit Talk oder Bleiweiß gibt man solchen Fälschungen das Ansehen besonders wertvoller Ware. Diese wird beim Behandeln mit Kalkwasser nicht verändert, während echte Cochenille violett gefärbt wird. Auch mit Orseille, Drachenblut, Farblacken finden Fälschungen statt. Wertbestimmung der Cochenille geschieht durch Probefärbung. Vgl. Lunge, Untersuchungen Bd. III. Muspratt, Chemie III. Valenta, Die bunten Buchdruckfarben.

Indischgelb, Piuri, Purree, Purrea arabica.

Dieser Farbstoff ist ein Produkt des tierischen Stoffwechsels und wird in Monghyr, einer Stadt in Bengalen, aus dem Harn von Kühen gewonnen, welche mit Blättern des Mangobaumes gefüttert werden. Der frische Harn, welcher eine lebhaft hellgelbe Farbe besitzt, wird in irdenen Gefäßen erhitzt und scheidet dabei die gelbe Verbindung ab, welche durch Tücher abgepreßt und zu Kugeln geformt, getrocknet wird und so die marktfähige Ware darstellt. Eine Kuh liefert täglich ca. 3 ½ Liter Harn, in dem etwa 56 g Purree gefunden werden.

Piuri kommt in verschiedenen Qualitäten in den Handel, welche mit A (als beste Sorte) bis G bezeichnet werden. Die Kugeln sind innerlich lebhaft gelb gefärbt, äußerlich grünlich bis bräunlich schmutzig aussehend. Der färbende Bestandteil ist das Magnesium- und das Calciumsalz der Euxanthinsäure, $C_{19}H_{16}O_{11}Mg + 5 H_2O$. Die besseren Sorten A—D enthalten im Durchschnitt 65 % Euxanthinsäure, die geringste Sorte G jedoch nur etwa 34 %. In dem Maße, wie die Euxanthinsäure abnimmt, steigt der Gehalt an Euxanthon, einem Zersetzungsprodukt der ersteren. Diese beiden Substanzen besitzen die Eigenschaft, als gelbe Farbstoffe zu wirken, jedoch färbt die Euxanthinsäure ganz erheblich kräftiger.

Indischgelb wird in der Färberei nicht mehr verwendet, als Aquarell- und Ölfarbe findet es in der Kunstmalerei Anwendung und zählt zu den sogenannten Permanentfarben (Normalfarben). Es wird durch gelbe Farblacke der Teerfarbstoffe und auch durch Chromgelb verfälscht. Auf seine Reinheit prüft man das Präparat durch Zusatz von Schwefelwasserstoff zu der wässerigen Aufschlämmung, bei Anwesenheit von Chromgelb wird Schwärzung eintreten. Bei der Behandlung mit verdünnter Salzsäure muß eine farblose Lösung entstehen, in welcher sich weißliche Flocken (der reinen Euxanthinsäure) abscheiden. Sind gelbe Farblacke vorhanden, so bleibt die Lösung meistens gelb. Wird die salzsaure Lösung mit Ammoniak übersättigt, so muß eine klare gelbe Lösung entstehen.

Kermes (Alkermes).

Die Färberei mit Kermes ist eine der ältest bekannten und soll schon zu Mosis Zeiten im Orient bekannt gewesen sein. Plinius nennt ihn Coccigranum und berichtet, daß mit dem Kermes die

Purpurfarbe hergestellt wurde. Die Spanier sollen die Hälfte des Tributes an die Römer in diesem geschätzten Farbmaterial entrichtet haben. Auch im Mittelalter war die Bedeutung des Kermes, aus dem der berühmte Venezianer Scharlach gewonnen wurde, noch eine sehr hohe.

Auch der Kermesfarbstoff rührt von einer Schildlaus (Coccus ilicis) her, welche aus Persien stammt und in verschiedenen Arten auftritt. In Marokko, Algier und Oran lebt das Tier besonders auf der Steineiche und der Kermeseiche, aber auch auf anderen Pflanzen, die von der Schildlaus oft fast gänzlich bedeckt erscheinen. Die trächtigen Weibchen haben eine kugelrunde Form und wachsen bis zur Erbsengröße, sie sind von braunem, staubigem Aussehen und haften durch einen flockigen Überzug fest an den Pflanzen. Die getrockneten Tierleiber kommen in dieser Körnerform in den Handel und wurden früher ebenfalls als Pflanzenprodukt betrachtet, woher die falschen Bezeichnungen: Kermesbeeren, Graines de Kermes, Vermillon végétal stammen.

Mit Kermes erzielt man gelblichrote Tönungen, und der Farbstoff soll dem der Cochenille nahe stehen, nach einigen Forschern sogar mit ihm identisch sein; sichere Resultate liegen hierüber noch nicht vor.

Die Cochenille hat den Kermes fast ganz verdrängt, nur in der Türkei soll er noch zur Färbung der nationalen Kopfbedeckung, des Fez, umfassende Verwendung finden.

Von Läusen, die an den Wurzeln gewisser Pflanzen (Scleranthus-Arten) leben, wurde schon im Mittelalter der sogenannte deutsche Kermes, als scharlachroter Farbstoff gewonnen.

Lac-Dye (Färbelack).

Lac-Dye und Lac-Lac sind Farbstoffe, welche der Cochenille sowohl ihrer Herkunft nach, als auch in der Art ihrer Verwendung nahe stehen. Sie werden aus dem Gummilack (Gumlac) gewonnen, welcher infolge des Stiches einer Lackschildlaus (Coccus laccae) aus manchen Ficusarten ausschwitzt. Die trächtigen Weibchen der Schildläuse stechen Löcher in die Rinde der Bäume und werden in dem ausquellenden Saft eingeschlossen, der zu Harz erstarrt. In dem Leibe der getöteten Mutter entwickeln sich die Jungen, kriechen aus und lassen mit dem Leibe der Mutter in dem Harz einen roten Farbstoff zurück, der ihnen zum Teil während der Entwicklung als Nahrung diente. Die Zweige der Bäume, an denen die Schildläuse ihre Fortpflanzung in dieser Weise eingeleitet haben, sind mit einer braunroten Harzschicht überzogen und werden mit dieser direkt als sogenannter Stocklack in den Handel gebracht. Wenn man das Harz durch Abklopfen von den Zweigen entfernt, so zerfällt es in kleine Stückchen, welche im Handel als Körnerlack bezeichnet und, wenn sie durch gelindes Erwärmen zu größeren Stücken zu-

sammengeballt werden, Klumpenlack heißen. Wird der Körnerlack geschmolzen, von dem Farbstoff und anderen Verunreinigungen mittels Seihen durch Tücher befreit und in dünne Blätter ausgegossen, so entsteht das unter dem Namen Schellack bekannte Harzprodukt. Im Stocklack hat man bis zu 10 %, im Körnerlack 2—4 % Farbstoff gefunden.

Wird der Körnerlack mit Soda- oder Pottaschelösung ausgezogen und diese Lösung mit Alaun versetzt, so wird der Lac-Lac genannte Farbstoff, an Tonerde gebunden, abgeschieden. Diese Abart, welche auch Harz an Tonerde in Form einer Seife gebunden enthält, ist, weil für die Färberei weniger brauchbar, nicht mehr viel im Handel anzutreffen.

Die reinere Sorte Lac-Dye wird in der Weise gewonnen, daß die Tonerdefällung des Lac-Lac mit verdünnter Schwefelsäure behandelt und dadurch der Farbstoff und die Tonerde gelöst, das Harz aber unlöslich abgeschieden wird. Aus der sauren Lösung wird dann der Tonerdelack durch Alkali wieder gefällt, ausgewaschen und getrocknet. Nach anderen wird in Benares der Stocklack mit Wasser so lange durchgearbeitet — durch Frauen, welche mit den Füßen darauf treten — bis der Farbstoff gelöst ist. Die abgeseihte Lösung wird dann mit Kalkwasser ausgefällt, der Kalklackniederschlag gewaschen, geformt und getrocknet.

Lac-Dye kommt in Form von großen Brocken, in kleinen Tafeln und als Pulver in den Handel und sieht tief dunkelbraun bis fast schwarz aus. Lac-Dye dient in der Wollfärberei zur Scharlachfärbung und gibt unter Zusatz von Zinnsalz ziemlich feurige Tönungen, die haltbarer als Cochenillefärbung, aber weniger lebhaft sind.

Ältere Forscher nahmen an, daß der Farbstoff des Lac-Dye mit dem der Cochenille identisch sei. Schützenberger und später Robert E. Schmidt haben jedoch nachgewiesen, daß hier eine andere Verbindung die färbende Substanz darstellt, welche als Laccaïnsäure bezeichnet, und rein in einer Menge von ca. 2 % aus dem Lac-Dye gewonnen wird.

Die Laccaïnsäure, $C_{16}H_{12}O_8$, kristallisiert in Täfelchen oder in Krusten, löst sich in Alkohol, Holzgeist, Aceton, Essigsäure, schwerer in Wasser und zersetzt sich bei einer Temperatur von 180° C.

Sepia.

Gewisse im Seewasser lebende Weichtiere, die Tintenschnecken, auch Tintenfische genannt, Sepie, besitzen einen Tintenbeutel, d. h. eine Blase, aus der sie eine tief dunkelschwarzbraune Flüssigkeit absondern, um das Wasser in ihrer Umgebung zu verdunkeln. Es geschieht dies zu ihrem Schutze, wenn sie verfolgt werden, oder um sich das Erjagen einer Beute zu erleichtern. Die Sepien werden wegen ihrer Schulpe, einer länglich ovalen, aus kohlensaurem Kalk und organischer Substanz bestehenden Absonderung, die als Os Sepiae

technische und offizinelle Verwendung findet, und ihres Fleisches wegen, das in Italien genossen wird, gefangen. Der Saft der Tintenbeutel wird eingetrocknet und in Alkali aufgelöst, filtriert und der Farbstoff durch Neutralisieren der alkalischen Lösung mit Salzsäure ausgefällt, abermals filtriert und gewaschen, sodann getrocknet und mit Gummischleim abgerieben.

Die Sepia dient als Aquarellfarbe, sie ist eine der am Licht beständigsten braunen organischen Farben, wenn auch nicht vollkommen haltbar.

Der chemische Charakter der Sepia ist nicht erschöpfend studiert. Es scheint eine organische Säure zu sein.

Die beste Sepia wird in Rom hergestellt, sie kommt als natürliche und als kolorierte in den Handel, letztere ist durch Zusatz von Krapplack rötlich getönt. Ein Zusatz von Umbra — der durch den bei der Verbrennung zurückbleibenden Aschengehalt nachgewiesen werden kann — muß als eine Verfälschung erachtet werden. In alkoholischer Lösung wird die Sepia auch als flüssige Sepia für künstlerische Zwecke verwendet.

Die Purpurschnecke.

Der Farbstoff der Purpurschnecken hat eigentlich wohl vorwiegend nur historisches Interesse, wenngleich an den Küsten von Nicaragua und Costarica die Eingeborenen noch heute Schnecken: Purpura patula und Purpura lapillus, Murex brandaris, Purpura haemostana — zum Färben verwenden.

Die färbenden Ausscheidungen der Tiere sind in einem in der Nähe des Kopfes befindlichen eiterbläschenähnlichen Behälter enthalten. Der blaßgelbe Saft ändert seine Farbe im Dunkeln nicht, auch der Sauerstoff der Luft ist ohne Einwirkung, aber das Licht läßt ihn bald die rot- bis blauviolette Purpurfarbe annehmen. Trägt man den Saft auf Leinwand auf, so tritt zunächst Grünfärbung, dann Blau und schließlich Purpur auf, wobei sich ein knoblauchartiger Geruch entbindet.

Extrahiert man die Farbstoffbehälter mit Alkohol oder Äther, so erhält man eine goldgelbe Lösung, die am Licht purpurfarben wird und beim Stehen ein ebenso gefärbtes kristallinisches Pulver absetzt, das von Schnuck als Punicin bezeichnet worden ist; nach Friedländer ist der zugrunde liegende Farbstoff Dibromindigo. Aus 400 Schnecken wurden 7 mg des Punicin gewonnen.

Praktische Bedeutung hat dieser Farbstoff nicht, nachdem die Kunst der Purpurfärberei seit dem 12. Jahrhundert verloren gegangen ist. (Siehe auch Thioindigo.)

Mumie.

Unter diesem Namen will man aus den ägyptischen Mumien ein Farbmaterial gewonnen haben, das — je nachdem man die ver-

moderten anorganischen Bestandteile (Knochen usw.) verarbeitet oder einen mit Lösungsmitteln (Benzol, Chloroform) gewonnenen Extrakt: das „Mumiin" verwendet — mehr körperreich, also weniger transparent, oder ganz als Lasurfarbe wirkt. Die Bedeutung dieses Farbstoffes besteht jedenfalls mehr in der Einbildung und er leistet wohl nichts Besseres als Umbraun und Asphalt.

Bestimmte Vorschriften für die Herstellung einer als „echte Mumie", also eines aus dem menschlichen Körper gewonnenen Farbstoffes zu bezeichnenden Produktes, bestehen nicht.

2. Farbstoffe pflanzlichen Ursprungs.

Nicht nur der Menge, sondern auch der technischen Bedeutung nach überwiegen die Pflanzenfarbstoffe die tierischen ganz erheblich, wenn auch die Technik bei weitem nicht mehr die umfassende Anwendung von ihnen macht, wie dies vor der Entdeckung der künstlichen Teerfarbstoffe der Fall war. Wir können uns daher in den meisten Fällen bei der Besprechung der Pflanzenfarbstoffe ziemlich kurz fassen und gehen die hauptsächlichsten nunmehr, ohne auf ihre Zusammengehörigkeit im chemischen Sinne Rücksicht zu nehmen, in alphabetischer Reihenfolge durch.

Die Pflanzen enthalten in ihrem Holz, Wurzeln, Rinde, in Blättern, Blüten, Früchten und Samen, als Harze, Säfte und in anderer Form Stoffe, die entweder an und für sich schon gefärbt sind und — nachdem sie aus dem Pflanzenkörper freigemacht sind, direkt als Farbstoffe verwendet werden können (z. B. Curcuma); oder die ungefärbt erst einer Behandlung bedürfen, um aus dieser ihrer chemischen Verbindung (z. B. als Glukoside) in eine färbende übergeführt zu werden (z. B. Indigo).

Die natürlichen Farbstoffe leiten sich von aromatischen Kohlenwasserstoffen ab und — abgesehen vom Indigo — enthalten sie nur in seltenen Ausnahmefällen Stickstoff, der bei den künstlichen Farbstoffen eine so bedeutende Rolle spielt.

Vor Entdeckung der künstlichen Teerfarbstoffe waren — neben einigen wenigen tierischen Farbstoffen — die Pflanzenfarbstoffe das einzige Material für die Färberei und Druckerei in der Textilindustrie, und eine Reihe dieser Farbstoffe, wie Blauholz, Quercitron, Kreuzbeere finden heute noch Verwendung. Alizarin (Krapp) wurde 1868 von Graebe und Liebermann, Indigo von Baeyer der Konstitution nach erkannt, und es gelang, auf technischem Wege diese Farbstoffe in reineren Formen synthetisch herzustellen.

Alkanna.

Der Farbstoff wird aus der Wurzel einer zur Familie der Borragineen gehörigen, in Cypern, Italien, Spanien und Ungarn, dem südlichen Frankreich und dem Peloponnes gedeihenden Pflanze ge-

wonnen, der Alcanna tinctoria, Ochsenschwanzwurzel, Schminkwurzel oder Orcanette. Eine andere Droge für diesen Farbstoff ist die Wurzel der weißen Lawsonie (Lawsonia alba), welche im Orient und in Ostindien wild wächst; diese letztere wird auch als die echte Alkanna, gegenüber der erstgenannten als falsche Alkanna, bezeichnet.

Der Farbstoff, das Alkannin (Anchusin) stellt einen dunkel braunroten, harzartigen, metallisch glänzenden Körper dar, der aus der Wurzel gewonnen wird, indem man diese mit Wasser auswäscht, so lange sie es noch färbt. Die getrockneten Wurzelstücke werden dann weiter mit Alkohol extrahiert bis zur annähernden Erschöpfung. Nach Ansäuern des Extraktes mit Salzsäure wird sodann der Alkohol abdestilliert und der Rückstand mit Äther ausgeschüttelt, in den der Farbstoff übergeht. Aus der ätherischen Lösung werden die letzten Säureanteile mit Wasser aufgenommen und dann zur Trockne eingedampft. Der Trockenrückstand wird wiederholt mit Äther und schließlich mit Wasser ausgeschüttelt und wieder eingedampft, bis endlich die dunkelrote, trockene, spröde, amorphe Masse zurückbleibt. Die Formel für das reine Produkt ist $C_{15}H_{14}O_4$; es hat schwach saure Eigenschaften und erweicht bei einer Temperatur von etwas unter 100° C. zu einer knetbaren Masse. Ein eigentlicher Schmelzpunkt läßt sich nicht feststellen. In Alkalien löst sich das Alkannin mit blauer Farbe und fällt beim Ansäuern wieder rot aus. Käufliches Alkannin (Extr. alcannae) ist eine schwarze, fettige, grünlich reflektierende Masse, welche mit Petroläther oder Benzin aus der Droge extrahiert wird. Es dient zum Färben von Fetten, Ölen, Schminken u. dgl.

Kurze Zeit hat das Alkannin zum Färben und Bedrucken von Seide und Kattun gedient, mit Tonerdebeize hat man Violett, mit Eisenbeizen Grün erzeugt, doch waren diese Färbungen sehr unbeständig, da sie von Alkalien und vom Licht bald zerstört wurden.

Blauholz (Blutholz, Kampecheholz, Bois de Campêche, Log wood).

Einer der wichtigsten Farbstoffe wird aus dem Holze eines zur Familie der Caesalpiniaceen gehörigen Baumes, des Blutbaumes, Haematoxylon campechianum, gewonnen, welcher in Zentralamerika, Mexiko und den Antillen, oft in dicht bestandenen Wäldern wildwachsend vorkommt. Bald nach der Entdeckung Amerikas haben die Spanier diesen Baum und den ihm entstammenden Farbstoff kennen gelernt und das Holz nach Europa eingeführt.

Die Holzarten unterscheiden sich nach dem Ursprungslande, für die Qualität ist aber meistens der Verschiffungshafen maßgeblich. Auch die Art, wie das Holz geschnitten wird, ist in den verschiedenen Ländern eine verschiedene. Die Spanier verschifften das Holz zuerst aus der Campechebai und nannten es Lignum campechianum oder Palocampechio.

Die mexikanischen und zentralamerikanischen Hölzer sind im allgemeinen geschätzter als die der Antillen. Die Hauptsorten sind im folgenden mit Angabe einiger Verschiffungshäfen zusammengestellt:

Mexiko: Tabasco, Campeche, Yucatan.

Haiti: Port de paix, Cap Haïtien, Fort Liberté, Baineh, Acquin usw.

San Domingo: Monte Christi, Manganilla, Sabanita usw.

Cuba.

Honduras.

Jamaica: Port Mosa, Kingston, Alligator Pond usw.

Gouadeloupe. St. Lucie. Grenada.

Eingangshäfen für Europa sind in erster Linie: Hamburg, Havre, Rotterdam, Antwerpen, Riga, Petersburg, Liverpool.

Die mexikanischen Hölzer werden als nackte starke Scheite, die an einer Seite gesägt, an der anderen roh behauen sind, eingeführt, Holz aus Honduras ist an beiden Seiten gesägt. Neben der Herkunft des Holzes ist auch sein Alter von Einfluß, da junges Holz weniger reich an Farbstoff ist als altes.

Die chemische Konstitution des Farbstoffes hat man noch nicht genau erkannt, nur steht fest, daß der Farbstoff des Blauholzes und der des — später zu behandelnden — Rotholzes einander außerordentlich nahe stehen, was nicht unwahrscheinlich ist, da auch die diese Farbstoffe liefernden Pflanzen derselben Familie: den Leguminosen angehören.

Man hat früher das geraspelte Holz direkt in den Färbereien verwendet, damit aber nicht immer befriedigende Resultate erzielt, gegenwärtig stellt man sich Farbholzextrakte her, welche ausschließlich als Färbemittel zur Anwendung gelangen.

Zum Zwecke der Extraktion wird das Holz zerkleinert. Auch dies geschieht in verschiedener Weise, indem man entweder Hirnschnitte, oder sogenannte Hobelspäne, oder leicht gemahlenes Pulver — alles natürlich auf maschinellem Wege — herstellt.

Der Farbstoff ist im Holz in Gestalt einer farblosen Verbindung enthalten und scheint ein sogenanntes Glykosid zu sein. Die Glykoside sind Verbindungen von Zucker (Traubenzucker) mit anderen Stoffen, und sie zerfallen durch die Einwirkung von Fermenten, Säuren und Alkalien in ihre Bestandteile. Da die Pflanzen an sich schon Fermente enthalten, so beginnt dieser Zerfall schon, wenn eine Befeuchtung des Farbholzes stattfindet. Auch das Blauholz unterwirft man der Fermentation, indem man es nach dem Zerkleinern, zuweilen unter Anfeuchtung, an der Luft lagern läßt.

Das Extrahieren geschieht nach verschiedenen Verfahren:

1. Die amerikanische Methode, nach welcher das Holz unter 1—2 Atmosphären Druck in Autoklaven behandelt wird. Es wird auf diese Weise zwar die größte Ausbeute erzielt, aber der Extrakt ent-

hält mancherlei, dem Holze entzogene, fremde Beimischungen: Harze, Gerbsäure, Zucker usw., welche alle dem Färbevorgang nicht günstig sind.

2. Die französische Methode besteht in einfachem Auskochen ohne Druck und liefert bei befriedigender Ausbeute einen reinen Extrakt.

3. Diffusionsmethode. Dies Verfahren ist dem in den Zuckerfabriken üblichen ähnlich, und es ist wohl das am seltensten ausgeübte, weil es nur in ganz großen Anlagen in kunstgerechter und lohnender Weise betrieben werden kann. Die nach dem Diffusionsverfahren gewonnenen Ausbeuten sind überdies kleiner, als die nach den beiden erstgenannten Methoden erzielten, dafür wird aber der Farbstoff in einer viel reineren und gleichmäßigeren Tönnung gewonnen.

Der fertige Extrakt wird zunächst sich selbst überlassen und in großen Gefäßen einige Zeit gelagert, damit alle darin enthaltenen Fremdkörper sich absetzen können. Der Bodensatz wird Pied de campêche genannt. Man seiht die klare Lösung dann durch Tücher und füllt sie in Autoklaven, in denen sie zu verschiedenen Konzentrationsgraden eingedampft wird. Bis zu einem spezifischen Gewicht von 10° Bé sind die Extrakte flüssig; wenn sie im heißen Zustande 30—45° Bé zeigen, werden sie nach dem Erkalten fest.

Der Farbkörper im Blauholz ist das Hämatoxylin, $C_{16}H_{14}O_6 + 3\ H_2O$. Es stellt durchsichtige, gelbe, süßlich schmeckende Prismen dar und geht erst durch Oxydation in den eigentlichen Farbstoff, das Hämateïn, $C_{16}H_{12}O_6$, über. Löst man Hämatoxylin in Ammoniak, so oxydiert es sich an der Luft rasch und ergibt die rote Lösung der Hämateïn-Ammoniakverbindung. Aus dieser Lösung kann man mit Essigsäure das Hämateïn ausfällen.

Je nach der Wirkung des angewandten Oxydationsmittels wechselt die erzielte Farbe. Die mit Alkalien erzielten Tönungen gehen ins Blauviolette, und man kann durch Metalloxyde aus diesen Lösungen dunkelgefärbte, unlösliche Lacke ausfällen. Bei Verwendung von Kupfersalzen und Chromaten ergeben sich nahezu tiefschwarze Töne.

Das Hämatoxylin hat zuerst Chevreul 1810 aus dem Blauholze rein erhalten, nach ihm haben besonders Erdmann und Hesse diesen Körper studiert. Wenn man Hämatoxylin bei Gegenwart von etwas saurem schwefligsaurem Alkali wiederholt umkristallisiert, so erhält man es rein in farblosen, säulenförmigen Kristallen, die ihre 3 Moleküle Kristallwasser bei 120° C. abgeben. In kaltem Wasser ist es nur wenig löslich, in heißem Wasser, Alkohol und Äther jedoch reichlich. Besonders löslich ist es auch in Boraxlösung, mit der es sich in der Wärme zu einer sirupösen Flüssigkeit vereinigt. Unter Luftabschluß dem Lichte ausgesetzt, nehmen die Hämatoxylinkristalle eine rote Farbe an, ohne ihre chemische Zusammensetzung

zu ändern. Der Hefe und sonstigen Gärungserzeugern gegenüber ist die Hämatoxylinlösung sehr beständig. Mit Basen vereinigt sich das Hämatoxylin zu weißen Salzen, wenn die Luft abgeschlossen ist, bei Gegenwart von Luft wirken die Basen jedoch, wie schon gesagt, oxydierend, also rot färbend.

Über die Konstitution des Hämatoxylins besteht noch keine Klarheit, trotz der eingehenden Bearbeitung, die diese Frage durch zahlreiche Forscher erfahren hat; auch der zugrunde liegende Kohlenwasserstoff hat noch nicht rein dargestellt werden können. Als Formel wird allgemein die von Erdmann und Hesse berechnete: $C_{16}H_{14}O_6$, angenommen.

Der eigentliche Farbstoff ist, wie schon erwähnt, das Hämateïn, welches durch Oxydation aus dem Hämatoxylin entsteht und zwei Wasserstoffatome weniger besitzt: $C_{16}H_{12}O_6$ (Hämateïn ist nicht zu verwechseln mit Hämatin, dem Farbstoff des Blutes).

Hämateïn bildet wasserfreie Kristalle, ist in Wasser, Alkohol, Äther, Essigsäure sehr schwer löslich, reichlich löst es sich in konzentrierter Salzsäure und kristallisiert aus dieser in dunkelroten kleinen Nadeln. Auch konzentrierte Schwefelsäure wirkt lösend. In Natronlauge löst es sich mit hellroter bis purpurner, in Ammoniak mit braunvioletter Farbe und wird aus solchen alkalischen Lösungen als braunrote voluminöse Masse ausgefällt. Mit Lösungen von Metallsalzen werden aus der ammoniakalischen Lösung verschieden gefärbte Fällungen erzielt: Kupfersalz gibt einen blauvioletten, Zinnchlorür einen violetten, Eisen einen schwarzen Niederschlag. —

Beim Ankauf des Holzes sind das Alter, die Größe des Baumes, ob das Holz frisch geschnitten, oder lange gelagert war, maßgeblich, und es muß die Bewertung des Holzes von einer durch Extraktion zu findenden Wertbestimmung abhängig gemacht werden. Man bestimmt in einem Durchschnittsmuster die Feuchtigkeit, kocht sodann eine Probe des Holzes bis zur Erschöpfung aus und färbt auf einer mit Kaliumbichromat und Weinstein gebeizten Wolle aus. Je voller, tiefer und reiner die Nüance des gefärbten Stoffes ausfällt, um so reichlicher wird die Extraktausbeute sein. Eine andere Probe besteht darin, daß man die sämtlichen im Holz enthaltenen Extraktivstoffe bestimmt. Bei Berechnung des Preises eines Holzes muß natürlich die in ihm enthaltene Feuchtigkeit entsprechend berücksichtigt werden. Die extrahierten Hölzer können nur noch als Brennmaterial Verwendung finden, alle Versuche, sie anderweitig zu verwerten, sind erfolglos gewesen.

Der Blauholzextrakt wird unter verschiedenen Qualitätsbezeichnungen auf den Markt gebracht: I. II. O. A. B.

Früher hat man die Extrakte zuweilen durch Zumischungen von Melasse, Sirup, tanninhaltigen Extrakten z. B. aus Kastanienholz und auch von Pied de campêche verfälscht, doch werden derartige

Beschwerungen gegenwärtig kaum mehr vorgenommen; jedenfalls kann man aber den Wert eines Extraktes, also seinen Gehalt an Farbstoff, nie aus dem Grade der Konzentration direkt entnehmen, da die Mengen der sonstigen Extraktivstoffe des Holzes, je nach dessen Herkunft, Alter usw. wechseln. Der Wert des Extraktes muß also ebenfalls auf Grund einer mit Typmustern zu vergleichenden Ausfärbung bestimmt werden.

Blauholz wird vorwiegend zum Färben und Drucken schwarzer und grauer Töne auf Baumwolle und Wolle verwendet, als Blau kommt es nicht für reine Farben, sondern nur zum Abstimmen anderer Farbstoffe in Betracht. Die Schwarzfärbung geschieht mit einer Eisenverbindung und unter Zusatz eines gelben Farbstoffes, um die blauen Töne abzustumpfen. Aber die so hergestellten Eisenlacke sind wenig widerstandsfähig gegen Licht, Alkalien (Seifen) und Säuren; in der Fällung als Chromverbindung gibt das Blauholz erheblich beständigere Schwarzfärbungen auf Stoffen. In neuerer Zeit treten jedoch für die Woll- und Baumwollfärbung an Stelle des Blauholzes immer mehr das Anilinschwarz und das Azoschwarz, während für die Schwarzfärbung der Seide ausschließlich Eisenlacke des Blauholzes verwendet werden und demgemäß einen ausgedehnten Umsatz finden.

Zu Farblacken für Dekorationsmalerei und für die graphischen Gewerbe findet der Blauholzfarbstoff nur eine sehr beschränkte, fast nicht in Betracht kommende Verwendung, da für diese Zwecke tiefer, reiner und echter färbendes Material erheblich wohlfeiler zur Verfügung steht. Nur in der Tapeten- und Buntpapierfabrikation findet eine besondere Art Farben, die sogenannten „vegetabilischen Bronzen" vielfach Anwendung, welche aus Blauholz (und Rotholz) als Lacke nach einem besonderen Verfahren gefällt werden.

Aus der Lösung des Extraktes und einer solchen von Kaliumbichromat kann man eine Flüssigkeit von tiefblauschwarzer und so ausgiebiger Färbung herstellen, daß diese Flüssigkeit als schwarze Tinte brauchbar ist. Auch hat man den Extrakt als desinfizierendes Mittel zum Verbinden von Wunden verwertet.

Eine Mischung von Blauholzextrakt und Chromacetat kommt unter dem Namen „Indigoersatz" in den Handel und findet in der Wollfärberei und im Zeugdruck Anwendung.

An der Farbe der Lösung eines Blauholzextraktes kann man dessen Reaktion und Fermentation erkennen. Neutrale Lösungen sind tiefrot, alkalische blaurot und saure unfermentiert hellgelb, fermentiert orangegelb. Vgl. Schreiner, Chem. Ztg. 1890 S. 961.

Die Färbekraft und Wertbestimmung wird durch Probefärbung ermittelt. Vgl. Lunge, Unters. Bd. III.

Verfälscht werden die Blauholzextrakte mit Quebrachoextrakt, Melasse, Dextrin, Kastanienextrakt, Quercitronextrakt, Glaubersalz, Ton, Sägespäne, Gerberlohe, Sand.

Chlorophyll (Blattgrün).

Chlorophyll ist der in Form kleiner, linsenförmiger, abgeplatteter Kügelchen in den Blättern und Halmen enthaltene Farbstoff, welcher diesen ihre grüne Färbung verleiht; er ist der am meisten verbreitete Pflanzenfarbstoff, seiner Natur nach aber nur wenig bekannt. Es scheint, daß er aus zwei, einem blauen und einem gelben Farbstoff zusammengesetzt ist, von denen im Herbst der blaue Farbstoff sich zersetzt, so daß dann Gelbfärbung der Blätter eintritt. Schüttelt man eine alkoholische Chlorophyllösung mit Benzol aus, so geht ein blauer Farbstoff: Cyanophyll in Lösung, während im Alkohol ein gelber Farbstoff: Xanthophyll gelöst zurückbleibt. Zur völligen Ausbildung gelangt das Chlorophyll in der Pflanze nur, wenn sie im vollen Tageslichte aufwächst. Pflanzen, die im Dunkeln aufwachsen, sind weißlichgelb durch einen, Etiolin genannten, Farbstoff gefärbt; wird die Pflanze dem Licht ausgesetzt, so geht er in Chlorophyll über und die Pflanze wird grün.

Um Chlorophyll aus der Pflanze zu isolieren, verfährt man nach Tschirch wie folgt. Man unterwirft Gras oder sonstige grüne, gerbstofffreie Blätter der Extraktion mit kochendem Alkohol und dampft die wiederholt filtrierte Lösung zu einer schleimigen Masse ein, welche so lange mit kaltem Wasser gewaschen wird, bis dieses farblos abläuft. Die so gereinigte Masse wird mit Alkohol ausgezogen und der Extrakt eingeengt, bis sich Kristalle ausscheiden. Diese werden wiederum in Alkohol gelöst und mit Zinkstaub auf dem Wasserbade digeriert. Es entsteht eine tief smaragdgrüne, rot fluoreszierende Lösung, die, in gefärbten Flaschen aufbewahrt, lange haltbar ist. Aus dieser Lösung kann man mit Soda auf Tonerde einen lebhaft grün gefärbten Lack fällen, der am Licht aber nur wenig beständig ist.

Man kann das Chlorophyll auch in der Weise erhalten, daß man die grünen Pflanzenteile etwa 24 Stunden mit schwacher Natronlauge behandelt, wobei sich das Chlorophyll in der Natronlauge löst. Die filtrierte Lösung wird erhitzt, nochmals filtriert und dann aus ihr durch Neutralisieren mit Salzsäure das Chlorophyll als grasgrüner Niederschlag ausgefällt.

Seiner Unbeständigkeit im Lichte wegen hat das Chlorophyll nur geringe praktische Bedeutung, man verwendet es zum Färben von Likören, Konditorwaren, Toiletteartikeln und dergleichen.

Drachenblut.

Unter diesem Sammelnamen wird eine Anzahl einander ähnlicher Baumharze von dunkelbraunroter Farbe zusammengefaßt, die von verschiedenen Pflanzen, insbesondere Palmen, Kalamusarten stammen und hauptsächlich in Hinterindien, auf den Molukken und auf

Sumatra gewonnen werden. Das Harz scheidet sich entweder in Körnern an den Früchten aus, oder es entquillt der Rinde der zu diesem Zwecke verwundeten Baumstämme. Das feinste Produkt kommt in Form von haselnußgroßen Kugeln (Tränen), die in Palmblätter eingewickelt sind, in den Handel; andere Sorten als Stangen, flache Kuchen oder als große, ganze Kisten ausfüllende Massen.

Das beste Drachenblut stellt eine homogene, tiefrote, fast schwärzliche, undurchsichtige, geruchlose, etwas süßlich schmeckende Harzmasse dar, löst sich schwer in Äther und Terpentinöl, leicht in Alkohol, Benzol, Chloroform, Alkalien, Ölen und Essigsäure, und enthält bis zu 90% eines tiefroten Harzes.

Drachenblut fand früher offizinelle Verwendung, dient heute aber nur noch zur Rotfärbung von Firnissen, Polituren, Toiletteartikeln usw. Der Farbstoff ist nicht näher studiert.

Fisetholz,

Ungarisches Gelbholz, Junger Fustik, Fustel, Viset.

Das Fisetholz entstammt dem Gerberbaum (Perückenbaum, Rhus cotinus), welcher in Südeuropa (Italien, Spanien, Türkei, auch in Ungarn, Dalmatien, Südtirol), ferner in der Levante und auf Jamaika zum Teil wild wächst, zum Teil als Zierstrauch gehegt wird. Der Farbstoff, das Fisetin, ist nur im Kernholz enthalten und zuerst von J. Schmidt rein dargestellt und genauer studiert. Früher hatte bereits Chevreul einen gelben Farbstoff isoliert, den er Fustine nannte, und neben dem er noch einen roten und einen braunen Farbstoff isoliert zu haben glaubte, was jedoch Schmid durch seine Untersuchungen als unzutreffend erwiesen hat.

Ähnlich wie aus dem Blauholz wird auch aus dem Fisetholz Extrakt dargestellt, indem man das Holz mit ganz dünner Sodalösung auszieht und die Lösung auf ein spezifisches Gewicht von 1,041 eindampft und erkalten läßt. Die zu Anfang klare Lösung trübt sich beim Abkühlen und längeren Stehen, indem sie den Farbextrakt abscheidet, der in dieser Form als Cotinin in den Handel kommt.

Aus diesem Extrakt gewinnt man das Fisetin durch Behandlung mit Alkohol und etwas Eisessig unter Aufkochen; die erhaltene dunkelbraune Lösung wird filtriert und so lange alkoholische Bleiacetatlösung zugesetzt, bis in einer filtrierten Probe mit dieser Lösung ein hochroter Niederschlag erzeugt wird. Der zuvor entstehende Niederschlag ist schmutzig braun und enthält die Verunreinigungen des Extraktes: Gerbsäure usw. Die von diesem Niederschlag abfiltrierte Lösung wird durch Schwefelwasserstoff von Blei befreit, auf das halbe Volumen eingedampft und sodann mit kochendem Wasser verdünnt und stehen gelassen. Aus der heißen Lösung scheidet sich das Fisetin in gelben Flocken ab und kann abfiltriert

werden; das sich weiter aus der erkalteten Lösung ausscheidende Produkt ist weniger rein. Zur Reinigung kann man das Fisetin dann noch wiederholt in Alkohol lösen und mit Wasser ausfällen, bis die Mutterlauge nicht mehr braun, sondern gelb gefärbt ist, endlich wird bei 100° C. getrocknet.

Aus verdünntem Alkohol kristallisiert das Fisetin in zitronengelben Nadeln, aus heißer, verdünnter Essigsäure in dunkelgelben Prismen, welche bei 110° C. ihre 6 Moleküle Kristallwasser abgeben. Es löst sich nicht in kaltem, wenig in heißem Wasser, Äther, Benzol, Chloroform, leicht löslich ist es in Alkohol und Aceton. Die Formel ist: $C_{15}H_{10}O_6$.

Im Fisetholze ist der Farbstoff als Glykosidgerbsäure, dem Fustin-Tannin enthalten, das man auch durch Kochen mit Wasser aus dem geraspelten Holze ausziehen kann.

Fisetholz wurde früher in der Seidenfärberei für braune Töne, jetzt nur noch für die Woll- und Lederfärberei verwendet. Man erzielt damit orange bis scharlachrote, mäßig seifen- und walkechte und sehr wenig lichtechte Töne.

Gelbbeeren,

Kreuzbeeren, Persische Beeren, Graines jaunes d'Avignon, French berries.

Die Gelbbeeren sind die halbreif geernteten und getrockneten, etwa erbsengroßen Früchte vieler Rhamnusarten, welche als Strauchgewächse besonders in der asiatischen Türkei gedeihen, früher auch in Ungarn, Spanien, Frankreich und Italien gezüchtet wurden. Die Beeren schmecken bitter und haben einen unangenehmen Geruch, sie sind von grünlich- oder bräunlichgelber Farbe, äußerlich hart und runzelig. Die grüner und rauher sich zeigenden Beeren geben vorteilhaftere Extrakte als die glatten dunkleren.

Die Verwendung der ganzen oder gemahlenen Beeren in der Stoffärberei ist nicht mehr üblich, man bedient sich statt ihrer des Extraktes, der die Farbstoffe gelöst enthält, aber im Sommer nicht zuverlässig haltbar ist, sondern leicht in Gärung übergehen kann.

Die Gelbbeeren der Rhamnusarten enthalten mehrere Farbstoffe, nämlich: das Rhamnetin, welches in Form eines Glykosides: des Xanthorhamnins auftritt, das ebenfalls als Glykosid auftretende Rhamnazin und endlich auch Quercitrin.

Man gewinnt das Xanthorhamnin, indem man die in einer Art großen Kaffeemühle grob zermahlenen getrockneten Beeren mit 85proz. Alkohol etwa 10 Stunden lang am Rückflußkühler auskocht, den Auszug filtriert und dann ruhig stehen läßt. Nach 1—2 Tagen wird von dem ausgeschiedenen braunen Bodensatz abfiltriert und aus dem alkoholischen Filtrat scheiden sich kristallinische gelbe Klümpchen aus. Diese stellen das Glykosid dar, welches nach mehrfachem Umkristallisieren rein in Form sehr kleiner feiner Nadeln von

zitronengelber Farbe erhalten wird. Die Formel des Xanthorhamnins ist $C_{22}H_{24}O_{12}$; es ist in Wasser und Alkohol leicht, in Benzol, Chloroform und Äther unlöslich.

Um aus dem Xanthorhamnin das Rhamnetin, $C_{16}H_{12}O_7$, darzustellen, löst man es in Wasser und erwärmt die Lösung längere Zeit mit verdünnter Schwefelsäure auf dem kochenden Wasserbade; das in Wasser sehr schwer lösliche Rhamnetin scheidet sich dann als tiefzitronengelbes Pulver ab, das aus Phenollösung umkristallisiert wird.

Das Rhamnazin, $C_{17}H_{14}O_7$, wird gewonnen, wenn man technisches Rhamnetin mit Toluol auskocht, wobei dieses unlöslich bleibt, während jenes aus dem Filtrat in braunen Nadeln ausfällt.

Gelbbeeren werden zum Färben und Bedrucken von Baumwolle als reine Farbe oder zum Nüancieren angewendet. Wenn auch die Chrom-, Zinn- und Tonerdeverbindungen lebhafte und gegen Seifen, wie auch gegen Chlor recht beständige Färbungen liefern, so ist doch die Lichtbeständigkeit eine nur mäßige. Vorwiegend wird aber aus Gelbbeeren die unter dem Namen Schüttgelb bekannte Malerfarbe in der Weise hergestellt, daß man die zerstoßenen oder gemahlenen Beeren mit Wasser auskocht und die durch ein Tuch geseihte Abkochung mit Alaunlösung versetzt, verrührt und dann Kreidepulver hinzufügt, worauf ein lebhaft zitronengelb gefärbter Lack ausfällt. Man stellt jedoch das Schüttgelb meist nicht aus reinen Gelbbeeren her, sondern verwendet ein Gemisch von Abkochungen aus Gelbbeeren, Quercitron und Kurkuma. Das Schüttgelb wird meist in Hütchen in den Handel gebracht; es dient als Anstreicherfarbe und auch zum Färben von Papier und Leder, ist aber nicht sehr beständig.

Die chinesischen Gelbbeeren (Waifa, Natalkörner) sind die getrockneten Blütenknospen der Sophora japonica. Sie enthalten einen anderen Farbstoff, nämlich das Rutin, welches auch in der Gartenreut vorkommt und durch Extraktion mit Wasser oder Alkohol aus der Pflanze in hellgelben seidenglänzenden Nadeln gewonnen werden kann. Rutin ist ein Glukosid und wird durch Kochen mit Alkohol in Quercetin und Ramnosen gespalten. Rutin und Quercetin geben verschiedene Färbungen und werden ganz besonders zum Gelbfärben der Seide für die chinesischen Mandarinengewänder benützt.

Gelbholz, Alter Fustik, Brasilienholz.

Das Gelbholz kommt in nackten (rindenfreien), an beiden Seiten glatt beschnittenen Stücken in den Handel und ist das Stammholz des Färbermaulbeerbaumes, Morus tinctoria, der eine Höhe bis zu 60 m erreicht und in Ostindien, Süd- und Zentralamerika und auf den Antillen wächst. Das Holz ist hart und fest und von hellgelber bis orangegelber Farbe; die geringste Sorte, das Brasiliengelbholz, ist meist sehr wurmstichig. Die Qualitäten werden auch hier nach

dem Ursprungsland und dem Verschiffungshafen benannt, die Hauptsorten sind: Nicaragua, Costarica, Salvator, Kolumbia, Panama, Venezuela, Jamaika.

Im Gelbholz sind zwei Farbstoffe enthalten, nämlich das in Wasser schwer lösliche Morin, $C_{15}H_{10}O_7$, und das leicht lösliche Maclurin, $C_{13}H_{10}O_6$. Das Morin ist als solches frei im Holze enthalten, in einzelnen Sorten, so im Kubaholz, kommt es auch als Kalkverbindung vor. Der Extrakt aus dem Gelbholze wird durch Abkochung des geraspelten oder zerschnittenen Holzes in Sodalösung gewonnen und auf ein spezifisches Gewicht von 1,041 eingedampft; aus diesen Extrakten kristallisieren Morin und Maclurin zum größten Teil aus. Im Innern des Holzes tritt das Maclurin oft in Form von rotgelben kristallinischen Ablagerungen auf. Die in Frankreich und Deutschland hergestellten Extrakte sind dickflüssig oder fest, aber nicht so glasig wie der Blauholzextrakt. Aus Amerika wird fester, muschelig brechender, etwas glänzender, olivenfarbiger Extrakt eingeführt.

Das Morin wird aus dem Extrakt am besten so hergestellt, daß man diesen mit salzsäurehaltigem Wasser andauernd verrührt. Nach dem Absetzen des Ungelösten wird die sattgelb gefärbte Lösung abgezogen und der Rückstand so oft wiederholt mit salzsäurehaltigem Wasser behandelt, bis die Flüssigkeit nur mehr eine ganz schwache Färbung zeigt. Der Rückstand wird sodann abgepreßt und getrocknet und ergibt ein bräunlichgelbes Pulver, das etwa 10—20 % des angewendeten Extraktes ausmacht und nicht unbeträchtliche Mengen einer amorphen Substanz als Verunreinigung enthält. Das so gewonnene Rohprodukt wird in heißem Alkohol gelöst, filtriert und heißes Wasser zugefügt. Beim Erkalten scheidet sich Morin in kristallinischer Form ab. Die Lösung wird wiederum erhitzt, weiter und so oft mit siedendem Wasser gefällt, als noch kristallinische Abscheidungen auftreten. Die gesammelten Morinkristalle können dann noch aus Alkohol umkristallisiert werden.

Das reine Morin bildet farblose, glänzende, bitter schmeckende Nadeln, die in Wasser schwer, leichter in Alkohol und Essigsäure, gar nicht in Äther und Schwefelkohlenstoff löslich sind. Alkalien lösen Morin mit gelber Farbe, Säuren lassen es aus diesen Lösungen ausfallen.

Das Maclurin bildet ebenfalls farblose Kristalle, es schmeckt süßlich zusammenziehend, ist leicht in Wasser, Alkohol und Alkalien löslich, zersetzt kohlensaure Salze und wird durch Tannin ausgefällt; aus letzterem Grunde wurde das Maclurin früher als Moringerbsäure bezeichnet, bis man seine vom Morin vollkommen abweichenden Eigenschaften genau erkannt hatte.

Anstatt des Extraktes wird auch vielfach ein aus dem Kubaholz hergestellter Lack, der sogenannte Kubalack, seiner größeren Reinheit wegen zum Färben verwendet. Er stellt einen olivgrünen

Teig dar und wird durch Fällen einer Abkochung des Holzes mit Alaun gewonnen.

Hauptsächlich wird Gelbholz in der Wollfärberei und besonders als Untergrund für Blauholzschwarz angewendet, auch in der Woll- und Kattundruckerei. Je nachdem ein einmaliges und zweimaliges Färben (Einbad- und Zweibadmethode) mit Tonerde stattfindet, kann man verschiedene Gelbfärbungen erzielen. Mit Kupfersulfat wird Oliv, mit Ferrosulfat ein dunkleres Oliv hervorgebracht, die lebhaftesten und echtesten gelben Töne werden mit der Zinnverbindung erhalten.

Die Gelbholzfarben sind im allgemeinen nicht sehr lichtbeständig, sie gehen in ein taubes Braun über, der Einwirkung des Walkens mit schwachen Alkalien und Seife widerstehen sie dagegen recht gut.

In der Seidenfärberei dient der Gelbholzfarbstoff zur Abstimmung anderer Töne, als „Gilbe" für Mischfarben.

In der Hauptsache sind an Stelle des Gelbholzes die Teerfarbstoffe Galloflavin und Alizaringelb getreten.

Für Malerzwecke findet der vorhin erwähnte Kubalack, auch Morinlack genannt, zuweilen Anwendung; er fällt um so lebhafter gelb aus, je reiner, insbesondere eisenfrei, die Alaunlösung ist. Auch mit basisch essigsaurem Blei (Bleizuckerlösung, worin Bleiglätte durch Kochen gelöst worden ist) erhält man einen Bleilack von feurig gelber Farbe aus der filtrierten, wässerigen Abkochung, aber diese Farbe verbindet die Unbeständigkeit des Gelbholzfarbstoffes mit der des Bleis und ist daher praktisch nicht vorteilhaft zu verwenden.

Gummigutt, Gutti.

Das Gummigutt ist das Harz der Garcinia Morella, Garcinia Hanburyi Hooker, einer besonders in Ostindien und auf Ceylon heimischen Pflanze und wird durch Anschneiden der Rinde in Form eines ausfließenden und allmählich erhärtenden Milchsaftes gewonnen, den man in Bambusröhren auffängt und aufbewahrt. Entfernt man das Bambusrohr, so erhält man das erhärtete Harz in 3—6 cm Durchmesser haltenden walzenförmigen Stücken. Das dichte, homogene, leicht und muschelig brechende Harz ist undurchsichtig, rotgelb gefärbt, und gibt ein lebhaft gelbes Pulver. Es ist geruchlos, schmeckt aber kratzend und brennend. Es erweicht bei 100° C., ohne zu schmelzen, gibt mit Wasser eine gelbe Emulsion, ist auch in Alkohol und Äther nur zum Teil löslich.

Geringere Sorten von Gummigutt zeigen eine bräunliche Farbe und körnigen Bruch, sie werden auch durch Auskochen der Blätter und unreifen Früchte der Pflanze gewonnen.

In der Farbentechnik dient Gummigutt zur Herstellung einer gelben Aquarellfarbe, zuweilen auch zum Gelbfärben spirituöser

Lacke und Firnisse. Gummigutt ist giftig, findet aber offizinelle Verwendung.

Indigo.

Der Indigo ist einer der ältesten und bekanntesten blauen Farbstoffe. Schon im Altertum hat er im Orient den Färbereizwecken gedient und seine Bedeutung als Färbemittel hat er bis in die heutige Zeit seiner großen, von keinem anderen blauen Farbstoffe übertroffenen Echtheit zu verdanken, wenn auch die Erfindung des Verfahrens zur Herstellung des künstlichen (synthetischen) Indigos in neuester Zeit das Naturprodukt stark in den Hintergrund gedrängt hat.

Der Indigo ist in der Natur sehr verbreitet und kommt in verschiedenen Pflanzenarten vor. Die hauptsächlich den Farbstoff liefernden Pflanzen sind die Papilionaceen, unter denen verschiedene Arten von Indigofera (Indigofera tinctoria) vorhanden sind, welche hauptsächlich in Indien, dann auch in China, Japan, den Philippinen, Zentralamerika, Brasilien, Java usw. gedeihen. Auch in Europa sind der Färberwaid (Isatis tinctoria) und der Färberknöterich (Polygonum tinctorium), welche in Frankreich, England, Deutschland, im Kaukasus usw. früher gezüchtet wurden, indigoliefernde Pflanzen, aber ihr sachgemäßer Anbau hat schon seit längerer Zeit aufgehört, weil die Ausbeute an Farbstoff gegenüber der eigentlichen Indigopflanze eine zu geringe war[1]. Der Hauptsitz des Indigobaues ist Indien, wo auch eine indigoführende Oleanderart (Nerium tinctorium) vorkommt; das wichtigste Land für den Indigohandel ist Bengalen.

Indigoblau ist nicht fertig in den Pflanzen enthalten, vielmehr bildet es ein Glykosid: das Indikan, das wahrscheinlich in allen indigoliefernden Pflanzen enthalten sein wird. Indikan ist eine Verbindung von Indigoweiß und Dextrose, vermutlich ist der Indigo darin in Form von Indoxyl oder einer anderen Indigoleukoverbindung enthalten. Die Gewinnung des Blaus in den Indigofaktoreien (Indigoterien) geschieht in der Weise, daß die zu diesem Zweck angebauten Pflanzen (es sind hier nur die eigentlichen Indigopflanzen gemeint) dreimal im Jahre zur Zeit der Blüte — im Januar, Juni und September — geerntet und deren Blätter zu großen Bündeln zusammengefaßt werden. Man verarbeitet im allgemeinen nur die Blätter, welche etwa 0,5 % des Farbstoffes enthalten. Allerdings ist dieser durch die ganze Pflanze verteilt, beträgt darin aber nur 0,2 %, wodurch also die Aufarbeitung weniger wirtschaftlich wird.

Die Blätterbündel werden in gemauerten, mit Zement verstrichenen Zisternen, Einweichkufen mit Wasser und etwas Kalkmilch oder Ätzammoniak übergossen und einige Zeit einem Gärungs-

[1] Die in Westafrika einheimische Lonchocarpus cyanescens liefert ebenfalls Indigo und wird zu diesem Zwecke in Nigeria von den Eingeborenen gepflegt.

vorgange überlassen, bei welchem unter Schäumen starke Kohlensäureentwicklung auftritt. Die Gärung darf nicht zu lange dauern, weil darunter die Beschaffenheit des Produktes leiden, während bei zu kurzer Gärung ein Teil des Indikans ungelöst zurückbleiben würde. Geruch, Farbe und Geschmack der Flüssigkeit, das Auftreten blauen Schlammes und andere Anzeichen lassen erkennen, daß die Auslaugebehandlung beendet ist. Nach vollendeter Gärung, bei 30° C. in etwa 12—15 Stunden, ist der Farbstoff als Indigoweiß in wässerige Lösung übergegangen; die olivfarbene Flüssigkeit wird nun in andere Gefäße, die sogenannten Schlagkufen abgelassen. In diesen findet nunmehr die Oxydation des Farbstoffes durch den Sauerstoff der Luft zu Indigoblau statt, was durch Schlagen mit Stöcken, Umrühren durch mechanische Rührwerke, Einblasen von Luft usw. bewirkt wird. Sobald die Farbteilchen zusammengehen und sich von der Flüssigkeit trennen, ist auch diese Behandlung beendigt.

Während der Gärung in der ersten Zisterne wird das Indikan gespalten, und zwar nach den Untersuchungen Schnucks zu Indigotin und Indigoglucin; das gebildete Blau wird aber gleichzeitig reduziert zu löslichem Indigoweiß. Dieses letztere wird dann in den Schlagkufen zu Indigo oxydiert.

Der Indigo geht als feines, etwas sandiges blaues Pulver zu Boden, wird ausgewaschen und dann einmal mit Wasser aufgekocht. Dieses Kochen hat einen mehrfachen Zweck. Einmal wird ein im rohen Indigo enthaltener brauner Extraktivstoff entfernt, und ferner wird ein weiteres Nachgären und Faulen verhindert, indem ein Mikroorganismus, der Bacillus indigogenus, von dem man annimmt, daß er bei der Gärung in Tätigkeit tritt — was übrigens noch nicht zweifellos feststeht —, getötet wird. Endlich soll auch das gekochte Produkt dem ungekochten gegenüber sich durch vorteilhafteres, feurigeres Aussehen unterscheiden. Der Farbstoff wird schließlich abgepreßt und an der Luft getrocknet, was sehr langsam und sorgfältig geschehen muß, um eine leichte, feine, verwertbare Qualität zu erhalten.

Neben dem Bengal- sind Java- und Guatemalaindigo die besten Handelssorten, geringere sind Coromandel-, Manila-, Madras-, Caracas-, Brasil-, Kuba-, Jamaika-, Domingo-, mexikanischer usw. Indigo.

Ein guter Indigo soll leicht, reinblau, wenig ins Violette spielend sein und beim Reiben einen lebhaft ins Gelbe spielenden Kupferglanz zeigen. Der Bruch sei gleichförmig, matt, reinblau und soll beim Reiben mit einem harten Gegenstande lebhaften Metallglanz annehmen (Gefeuerter Indigo; I. cuivré). Reiner Indigo schwimmt auf dem Wasser und läßt sich darin leicht und vollkommen zerteilen, ohne einen schweren Bodensatz abzusetzen; ein solcher würde auf Verfälschung hinweisen. Ein reiner Indigo verbrennt sehr leicht und ist leicht zerbrechlich.

Indigoblau löst sich mit purpurroter Farbe in rauchender

Schwefelsäure zu Indigoblausulfosäure, in heißer konzentrierter Kalilauge löst es sich mit orangegelber Farbe, teilweise löslich ist es in Chloroform, Anilin, Benzol, Eisessig, Nitrobenzol, Toluol, Phenol, Aceton, Amylalkohol, Stearin, Paraffin und in den hochsiedenden Anteilen des Petroleums. Beim Erhitzen von Indigo entwickelt sich ein roter Dampf. In Salpetersäure löst sich der blaue Farbstoff, indem er sich zu gelbem Isatin umsetzt.

Die Wertbestimmung des Handelsindigos ist ziemlich umständlich. Der Wassergehalt wird durch Trocknen bei 100° C. bestimmt und soll nicht über 3—7% betragen. Wenn der Aschengehalt mehr als 10% beträgt, so liegt der Verdacht der Verfälschung mit mineralischen Stoffen (Graphit, Sand, Schiefer, Kreide usw.) vor. Der Gehalt an Indigotin = rein Indigo schwankt zwischen 90 und 20%, andere Bestandteile sind Indigorot (Indigorubin), Indigobraun, Indigoleim sowie Mineralstoffe.

An organischen Fremdkörpern findet man zuweilen Stärke, Gummi, Dextrin als Verfälschungen. Wenn Indigopulver mit wenig Wasser angerieben wird, so darf es keine schleimige, gummiartige Masse bilden, was auf die Anwesenheit von Dextrin und Gummi schließen ließe. Die Lösung in Salpetersäure darf sich auf Zusatz von Jodkalium nicht bläuen — was die Anwesenheit von Stärke anzeigen würde —, muß vielmehr klar und ungefärbt bleiben. Blauholzlacke, auch Berlinerblau, sind dem Indigo zuweilen zugesetzt, und es werden auch Stücke geringerer Indigosorten mit besserem Produkt umhüllt.

Die Ausgiebigkeit des Indigos wird durch Probefärbungen festgestellt: v. Cochenhausen gibt dafür die folgende Vorschrift. Man stellt sich zunächst eine Standardskala her, indem man 1 g zuverlässig reines Indigoblau mit 20—25 ccm konzentrierter Schwefelsäure in Indigoblausulfosäure überführt. Diese Lösung wird zu einem Liter mit Wasser verdünnt, und davon werden 1, 2, 3, 4, 5, 6 usw. bis etwa 20—25 ccm auf je 5 g (mit Ammoniumkarbonat entfetteter) Wolle ausgefärbt, wobei die Einwirkung 3/4 Stunden zu dauern hat und die Temperatur bis zum Kochen gesteigert wird. Die erkalteten und ausgewaschenen Färbemuster werden in freier Luft getrocknet und in vor Licht und Luft geschützten Behältern aufbewahrt, wo sie sich lange Zeit unverändert halten. Bei Probefärbungen wird der zu untersuchende Indigo in einer Durchschnittsprobe von 1 g genau in derselben Weise wie die Standardprobe behandelt und sodann etwa 10 oder 20 ccm der wässerigen Lösung ausgefärbt und mit der Skala die gewonnene Färbung verglichen.

Den Gehalt an Indigotin bestimmt man nach Ulzer, indem 1 g pulverisierter Indigo mit 50 ccm 5proz. wässeriger Natronlauge und 10 ccm Wasserstoffsuperoxydlösung 10 Minuten lang gekocht wird. Nach dem Erkalten wird auf das doppelte Volumen mit Wasser verdünnt und durch ein getrocknet gewogenes Filter filtriert.

Das Filter wird mit warmem Wasser, dann mit verdünnter (1 : 10) Salzsäure, wieder mit Wasser, und endlich mit siedendem Alkohol so lange, bis das Filtrat nicht mehr braun, sondern blaßblau gefärbt abläuft, ausgewaschen, dann bei 100° C. getrocknet und gewogen. Nach dem Wägen wird der Filterrückstand mit dem Filter verascht und dessen Aschenmenge von dem gefundenen Gewichte der Gesamtasche in Abzug gebracht; der Rest ist Indigotin.

Nach der Extraktionsmethode kann man auch das Indigotin in einem geeigneten Lösungsmittel aus einer abgewogenen Probe Handelsindigo in Lösung bringen und das auskristallisierte Indigotin direkt dem Gewichte nach bestimmen (Methoden von Hönig, Schneider, Brandt u. a.).

Indigo, welcher durch Küpenfärbung verarbeitet werden soll, wird auf seine Ausgiebigkeit am besten nach der Reduktions-(Küpen-) methode von Rawson geprüft, welche jedoch in ihren Einzelheiten zu umständlich ist, um an dieser Stelle beschrieben zu werden.

Auch kolorimetrische Methoden hat man für die Prüfung des Indigos ausgearbeitet.

Von den verschiedenen Indigosorten kommen für die europäische Färbereitechnik nur die aus Bengalen, Java und Guatemala stammenden in Betracht. Innerhalb dieser drei Sorten gibt es aber wieder eine ganze Reihe von Abarten, deren mehr oder minder gute Eigenschaften mit der Beschaffenheit des Bodens, auf dem die Pflanzen gewachsen sind, zusammenhängen. An bestimmten charakteristischen Merkmalen und Eigenschaften vermag der erfahrene Indigohändler die einzelnen Sorten nach ihrer Herkunft zu unterscheiden, und zur besseren Kennzeichnung besteht auch ein allerdings nur sehr unvollkommen durchgeführtes System, die einzelnen Produkte nach den Gegenden, wo sie gewonnen sind, zu bezeichnen und zum Teil auch mit Marken zu versehen. So gibt es z. B. für Bengalindigos über 300 Marken, Java hat nur wenige Marken, Guatemala liefert nur zwei Sorten. Der feinste Indigo ist der von den Holländern hergestellte Javaindigo, welcher spezifisch am leichtesten und am ärmsten an Aschenbestandteilen und Extraktivstoffen ist. Jedem der regelmäßig geformten Stücke ist das Wort „Java“ aufgedruckt.

Bengalindigo ist mit Rücksicht auf die Größe der Produktion der wichtigste, wird von den Engländern gewonnen und auf den Markt gebracht. Er kommt in prismatischen Stücken, die den netzartigen Abdruck der Leinwand, auf welcher sie getrocknet wurden, erkennen lassen, und meist mit einer Marke versehen, in den Handel. Der als Sobre saliente bezeichnete Guatemalaindigo gehört zu den minderwertigen Produkten, die als Velores bezeichnete Sorte dieser Herkunft ist jedoch oft den Bengalsorten gleichwertig. Velores tritt in unregelmäßigen Stücken auf und besitzt als charakteristisches Merkmal eine feine grüne Haut, welche die Stücke überzieht, und als der „grüne Rock“ bezeichnet wird.

Hauptkennzeichen für einen wertvollen Indigo ist seine dichte, feine, mehlige, weiche Beschaffenheit, der „offene Bruch" und die spezifische Leichtigkeit, im Gegensatz zu schwerem, körnigem, hartem, d. i. „geschlossenem" Bruch.

Die Indigohändler beurteilen Herkunft und Wert eines Indigos meist nach äußerlichen Merkmalen, doch erfordert das eine außerordentlich große Erfahrung und langjährige Tätigkeit auf diesem Gebiete, ist aber auch dann noch schwierig und unzuverlässig, so daß eine chemische Bestimmung des Wertes nicht zu umgehen ist.

Indigo findet zum Färben von Baumwolle und Schafwolle Verwendung und ergibt die echtesten Blaufärbungen. Die Methode der Färbung wird als Küpenfärbung bezeichnet, es wird hierauf später noch einzugehen sein.

Im 16. Jahrhundert kam der Indigo aus Indien zuerst nach Italien und Holland; seiner weiteren Verwendung setzten die Waidbauern energischen Widerstand entgegen. Die Einfuhr wurde in England gesetzlich verboten, ebenso in Deutschland 1577 und sogar wiederholt um 1654 noch. In Nürnberg war den Färbern die Anwendung von Indigo bei Todesstrafe untersagt, erst 1737 wurde seine Verwendung allgemein freigegeben.

Plinius und Dioskorides kannten den Indigo, den sie Indicum nannten, bereits und berichten, daß dieser blaue Farbstoff nächst dem Purpur in hohem Ansehen stand und zur Malerei und in der Medizin verwendet wurde.

Auch die alten Ägypter kannten den Indigo, man hat Mumien gefunden, welche mit blauen Bändern umwunden sind, deren Farbstoff sich als Indigo erwies. Cajus Plinius Secundus gibt, in seiner Naturgeschichte in 35 Bänden, eine sehr genaue Beschreibung des Indigos, seiner Bereitung, Verfälschung, Anwendung und Untersuchung. Er berichtet z. B., daß der Indigo auf Kohlen erhitzt mit Purpurflammen brenne und einen Teegeruch verbreite. Außer zum Färben und Malen diene er in der Medizin zum Austrocknen von Geschwüren, gegen Frost und Fieber. 1 Pfund koste 20 Denare. Eine Zeitlang hielt man den Indigo für ein Metall. In einem aus dem Jahre 1704 stammenden Privileg wurde den Berggewerkschaften ausdrücklich gestattet, auf Indigo zu bauen (Indianischer Stein).

Interessant — wenn auch natürlich ohne technische Bedeutung — ist das Vorkommen von Indigo im tierischen und menschlichen Organismus. Man hat ihn im Schweiß, im Eiter, im Harn nachgewiesen und in letzterem Falle kann er ein diagnostischer Hinweis auf Tuberkulose oder Darmerkrankungen sein.

Außer in der Stoffärberei findet Indigo auch als Aquarellfarbe Verwendung, ist als solche aber weniger lichtbeständig; als Ölfarbe eignet er sich weniger, weil er einen stumpfen, schwarzblauen Ton annimmt. In der Woll- und Seidenfärberei und auch als Saftfarbe findet das Indigokarmin Anwendung, welches entsteht, wenn man

die verdünnte Lösung von Indigoblauschwefelsäure mit Soda absättigt. Es stellt einen blauen Teig dar, der einen kupferigen Schimmer aufweist.

In neuerer Zeit hat der natürliche Indigo viel an Bedeutung verloren, nachdem die künstliche Darstellung des Indigofarbstoffes gelungen ist, auf die wir später zu sprechen kommen werden.

Bevor der synthetische Indigo fabrikmäßig hergestellt wurde, belief sich die Jahresproduktion auf rund 4½ Millionen Kilogramm, wovon Indien allein 3½ Millionen lieferte.

Die Indigoausfuhr Deutschlands erreichte 1897 noch nicht 5 Millionen Mark, im Jahre 1906 betrug sie dank der Erfolge der Fabrikation des künstlichen Indigos bereits 34 Millionen Mark.

Katechu, Cachou, Japan earth.

In Bombay bereitet man durch Auskochen des Holzes eines 5—7 m hohen Baumes, der Akazia catechu, einen harten, spröden, dunkelbraun gefärbten und adstringierend schmeckenden Extrakt, den echten Katechu. Eine andere Sorte Katechu wird in Bengalen durch Auskochen der Betelnuß (Frucht von der Arecapalme) und aus den Blättern und Zweigen von Uncariaarten gewonnen.

Endlich ist noch der Gambir- oder Würfelkatechu — Terra japonica — zu nennen, welcher durch Kochen der Blätter und Zweige von Nauclea gambir und Uncaria acida in Wasser entsteht.

Während der echte Katechu in großen, 30—40 kg wiegenden Stücken, die einen fettglänzenden Bruch haben, auf den Markt kommt, zeigt der Gambirkatechu kleine Würfel von 3—4 cm Seitenlänge, die im Innern hellgelb, trocken und leicht zu zerreiben sind.

Das färbende Prinzip im Katechu ist das Katechin, welches man in der Weise gewinnt, daß man Katechu mit kaltem Wasser anrührt, einige Tage stehen läßt, die Lösung abfiltriert und mit kaltem Wasser nachwäscht, bis dies nur schwach gefärbt abläuft. In Lösung gegangen ist auf diese Weise die für Gerbereizwecke verwendete Katechugerbsäure, zurückgeblieben ist Rohkatechin, welches aus heißem Wasser, in dem es löslich ist, umkristallisiert wird. Das reine Katechin besteht aus feinen, weißen, seidenglänzenden Nadeln, die bei 217° C. schmelzen und hygroskopisch sind.

Die genaue chemische Zusammensetzung des Katechins ist bisher nicht sicher bestimmt worden, verschiedene Forscher haben eine ganze Reihe voneinander abweichender Bestimmungen veröffentlicht.

Katechu dient in der Baumwollfärberei und -druckerei zur Erzeugung brauner, schwarzer, grauer und oliver Töne und gibt sehr beständige Färbungen, welche Licht, Seife, Säuren und selbst dem Chlorkalk widerstehen. Einige Katechusorten dienen auch der Seidenfärberei und zur Herstellung von Holzbeizen, und der Lederfärberei.

Krapp, Garance, Madder, Robbia.

Auch die Krappfärberei ist seit alten Zeiten bekannt und bis zum Ende der Sechzigerjahre des vorigen Jahrhunderts von ganz hervorragender Bedeutung gewesen; man färbt mit Krapp das sogenannte Türkischrot. Während in den Sechzigerjahren noch alljährlich rund 70000 tons Krapp, die einen Wert von 60—70 Millionen Mark hatten, gewonnen wurden, lohnte — nachdem im Jahre 1869 die Darstellung des künstlichen Alizarins erfunden worden war — der Krappbau schon nicht mehr und ist seitdem bis auf ganz geringfügige Mengen, die in Frankreich gebaut werden und für besondere Zweige der Wollfärberei dienen, gänzlich aufgegeben.

Krapp ist die getrocknete und gemahlene Wurzel der Färberröte, Rubia tinctorium, und anderer Rubiaceen, welche mehrere verschiedene Farbstoffe enthält. Der hauptsächlichste ist die Ruberythrinsäure, welche ein Glykosid des Alizarins ist und von Rochleder 1851 durch Ausziehen des Krapps mit heißem Wasser gewonnen wurde. Behandelt man die Ruberythrinsäure mit Säuren, so spaltet sie sich in Alizarin und eine Zuckerart; Alizarin stellten Robiquet und Colin zuerst rein aus der Krappwurzel dar. Des weiteren enthält der Krapp noch Purpurin, Pseudopurpurin, Xanthopurpurin, Xanthin und einige andere Farbstoffe.

Um die Farbmaterialien aus der Krappwurzel zu gewinnen, behandelte man diese mit Wasserdampf, Säuren und anderen Lösungsmitteln und stellte auf diese Weise verschiedene Krapppräparate dar, von denen die Krappblumen die wichtigsten sind. Aus diesen erhält man durch Kochen mit starken Säuren die Garancine, welche mit überhitztem Wasserdampf das Pinkoffin liefert. Andere Präparate sind Garanceux und Krappkarmin usw. Alizarin wird aus der Krappwurzel nach einem Verfahren von Runge am besten durch Extraktion mit Alaunlösung gewonnen. Beim Behandeln von Krappblumen mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht Krappkohle, aus der Extrakte (Kolorin) hergestellt werden.

Die im Anfang des Sommers aus dem Erdboden entnommene Krappwurzel heißt Sommerröte, die im Herbst geerntete Herbströte. Die Wurzeln werden meist im dritten Jahre nach der Aussaat geerntet, sind etwa 20—30 cm lang und bis 12 cm dick, außen rotbraun, runzlich, innen gelbrot. Der gemahlene Krapp ist ein grobes, saffrangelbes Pulver von eigentümlichem Geruch und Geschmack. Er gewinnt durch mehrjähriges Lagern an Ausgiebigkeit, muß aber vor Luft, Licht und Feuchtigkeit geschützt werden.

Kristallisierter Krapplack ist ein durch besondere Darstellungsweise in granatroten Blättchen gewonnener Lack, der aber nicht eigentliche Kristalle darstellt.

Sogenannte gebrannte Krapplacke sind durch Erhitzen auf

150—160° wasserfrei gemacht, wodurch eine violettere Tönung entsteht.

Durch besondere Behandlung stellte man früher Krapppräparate (Krappblumen, fleurs de garance) und wässerige Krappextrakte her.

In Syrien, Kleinasien, Griechenland usw. wird der Krapp Lizari oder Alizari genannt, woraus der Name Alizarin abgeleitet ist.

Krapp war schon im Altertume bekannt, Dioskorides nennt ihn Erythrodanon und Plinius Rubia, seine Verwendung zum Färben wird von beiden ausdrücklich berichtet. In den Kapitularien Karls des Großen wird der Krapp als Verantia oder Varantia (= Garance) zum Anbau empfohlen. In der Mitte des 16. Jahrhunderts begann in Holland die Krappkultur, Karl V. führte sie später im Elsaß und Bertin in Frankreich ein, in Deutschland war Schlesien in der Mitte des 16. Jahrhunderts das erste Land, welches den Krappbau aufnahm. In Frankreich und Holland nahm der Krappbau ganz bedeutenden Umfang an.

Die Färberei mit Krapp — Türkischrotfärberei — ist deswegen zu so hoher Bedeutung gelangt, weil diese rote Farbe außerordentlich beständig und widerstandsfähig, wie wenig andere Pflanzenfarbstoffe und selbst Mineralfarbstoffe, ist. Da aber das aus dem Anthracen auf synthetischem Wege hergestellte künstliche Alizarin von genau derselben chemischen Beschaffenheit und gleichen, ja sogar überlegenen Eigenschaften ist, so hat der natürliche Krapp, wie schon erwähnt, seine technische Bedeutung vollkommen eingebüßt.

Kurkuma, Gelbwurz.

Die Wurzelknollen der in Asien wachsenden Curcuma longa und C. rotunda kommen, als Stücke oder zu gelbem Pulver vermahlen, in den Handel und enthalten einen gelben Farbstoff, das Kurkumin, das durch Alkohol, Äther oder Alkalien, weniger leicht durch Wasser extrahiert werden kann. Die alkalische Lösung ist braun gefärbt. Der Farbstoff kommt in eirunden Knollen oder flachen Stücken in den Handel, ist gegen Licht und Seifenbehandlung wenig beständig und findet nur geringfügige Verwendung in der Baumwoll-, Woll- und Seidenfärberei, weil er leicht zu verarbeiten ist, da er keiner Beize bedarf, um auf die Faser fixiert zu werden. In der Chemie wird der Farbstoff als Reagens und Indikator verwendet. Seine Konstitution ist noch wenig studiert.

Lackmus, Tournesol, Litmus.

Einige in Ostindien, Süd- und Zentralamerika und auf den Kanarischen Inseln wachsende Flechten (Roccella- und Lecanora-Arten) ergeben, wenn man sie mit Ammoniak unter Zusatz von kohlensaurem Alkali und Kalk der Gärung überläßt, einen blauen, aus mehreren verschiedenen Farbstoffen zusammengesetzten Farbstoff:

Lackmus (Azolitmin, Litum). In Holland stellt man diesen Farbstoff aus Angehörigen der Flechtenarten dar, die aus Skandinavien und auch von den Küsten des Mittelmeeres stammen.

Man trocknet und mahlt die Pflanzen, mischt sie mit kohlensaurem Ammoniak, Pottasche und Kalk und läßt die innige Mischung vergären, wobei die Farbe zunächst violett, nach 3 Wochen durchaus blau wird. Man setzt gelegentlich weitere Mengen von Ammoniak (Gaswasser, gefaulten Harn) zu und mischt zuletzt mit Kreide und Gips, preßt die Masse ab, formt sie zu Würfeln und läßt sie trocknen. Im freien Zustande ist der Lackmusfarbstoff rot, in gesättigten Alkalisalzen und in alkalischer Lösung erscheint er blau.

Der wichtigste Farbstoff im Lackmus ist das Azolitmin.

Gleichwie Kurkuma dient Lackmus vorwiegend als Indikator in der chemischen Analyse, für die praktische Färberei hat er keine Bedeutung. Vielfach wird dieser Farbstoff jedoch, besonders in Holland, zum Färben von Backwerk, Likör, eingemachten Früchten, Käse, Schminke, auch des Zuckerpapiers verwendet.

Lokao, Chinesisch-Grün.

Aus der Rinde, den Zweigen und Wurzeln von Rhamnus utilis und Rh. chlorophorus stellen die Chinesen einen wässerigen Auszug her, den sie mit Kalkmilch versetzen, und erhalten so einen grünen Farblack, der für die Baumwoll- und Seidenfärberei umfassende Verwendung in China findet, während er in Europa, seines hohen Preises wegen, nicht in Gebrauch ist. In dünnen krummen Blättchen von dunkelgrüner, etwas violettstichiger Farbe kommt das Produkt auf den Markt. Die damit ausgeführten Färbungen zeichnen sich durch Lichtbeständigkeit aus.

Orlean, Annotto, Arnotta, Attalo, Terra orellana.

Dieser Farbstoff wird aus der roten fleischigen Hülle des Samens des Rukubaumes (Bixa orellana) gewonnen, der in Zentralamerika, auf den Antillen, Cayenne usw. kultiviert wird. Zur Herstellung des Farbstoffes werden die entschälten, mit Wasser durchgekneteten und verrührten Früchte bis 2 Wochen unter Gärung sich selbst überlassen und dann durch Siebe getrieben. Wenn sich danach die Flüssigkeit klar abgesetzt hat, wird sie von dem roten Bodensatz abgezogen, dieser in großen Kesseln erwärmt und zu einem steifen Teig eingedickt, der schließlich, zu Kuchen geformt, entweder ganz ausgetrocknet, oder in Schilf und Blätter gewickelt, in Kisten verpackt wird. Das Produkt ist äußerlich braun, innen rot gefärbt.

Von den beiden im Handel befindlichen Orleansorten gilt der seltenere, der ostindische, der meist in trockener Form auf den Markt gelangt, als der bessere. Der mindergeschätzte südamerikanische Orlean (auch spanischer genannt) ist weich und leicht

zu Pulver zerreiblich. Die frische Masse riecht ähnlich wie gelbe Rüben, das Handelsprodukt riecht zuweilen stark nach Ammoniak, was von dem Gärprozeß und auch von Zusätzen von Harn — wodurch die Farbe lebhafter werden soll — herrührt.

Man verfälscht den Orlean zuweilen durch mineralische Zusätze. Wenn eine Ware mehr als 10 % Aschengehalt aufweist, so ist eine derartige Beschwerung wahrscheinlich.

Im Orlean sind dreierlei, mehr oder minder rote bis gelbe Farbstoffe enthalten, deren wichtigster das Bixin, $C_{28}H_{34}O_5$, ist. Unter diesem Namen kommt auch ein farbreicheres Produkt in den Handel, welches 5—6mal ausgiebiger als gewöhnlicher Orlean ist. Der Farbstoffgehalt der gewöhnlichen Handelsware sinkt zuweilen bis auf 6—8 % herab. Bixin ist in Wasser unlöslich, wohl aber in Alkohol löslich, die beiden anderen gelben Farbstoffe lösen sich in Wasser, sind aber für die Technik ohne Bedeutung.

Für Baumwolle, Seide und Wolle ist Orlean ein substantiver Farbstoff und ergibt schöne orangerote Töne, die Säuren, Seifen und Chlor gegenüber sehr gut widerstandsfähig, aber wenig lichtecht sind. In der Woll- und Seidenfärberei findet Orlean wohl nur noch beschränkte Verwendung, eine verbreitetere jedoch zum Schönen der Farbe von Butter, Käse, Margarine usw.

Orseille, Oricello, Orchilla, Persio, Archil.

Orseille stammt ebenso wie Lackmus aus den Roccella-, Variolaria- und Lecanoraflechten, wurde in seiner Eigenschaft als Farbstoff im 14. Jahrhundert in Florenz erkannt und die Orseillefärberei dann zunächst daselbst als Geheimnis betrieben. Der Verbrauch dieses später aus zahllosen Abarten der genannten Flechtenarten, die nicht nur in den Tropen, sondern z. B. auch in Skandinavien gedeihen, gewonnenen Farbstoffes ist bis in das 19. Jahrhundert hinein ein außerordentlich vielseitiger und umfassender gewesen.

Um die Orseille zu gewinnen, werden die Pflanzen zunächst von dem anhaftenden Sand, Steinen usw. befreit, dann kräftig mit Wasser verrührt und durchgearbeitet, zuweilen auch gekocht und dann auf Siebe gegeben. Die farbgebenden Bestandteile sind nun zum Teil in Wasser gelöst, zum Teil als Pulver darin suspendiert. Die abgeschiedene Flüssigkeit wird mit Ammoniak versetzt und leicht erwärmt; es scheidet sich der Farbstoff dann in Teig ab und kommt so als Orseille en pâte in den Handel. Nach einer anderen Vorschrift wird die fein gemahlene Flechte erst mit einer sehr verdünnten Sodalösung behandelt, dann gekocht und, wie erwähnt, weiter verarbeitet.

Der in der Orseille vorhandene Farbstoff ist das Orceïn, $C_7H_7O_2$, welches sich bei Gegenwart von Ammoniak und Kalk durch den Luftsauerstoff entwickelt. Ehedem bediente man sich auch hier des gefaulten Harnes.

Wenn man die teigförmige Orseille mit Wasser auszieht und diesen Auszug bei niederer Temperatur vorsichtig eindampft, so erhält man Orseilleextrakt oder Orseillekarmin, der doppelt so ausgiebig wie die Paste sein soll.

In Schottland wird ein Orseillepräparat unter der Bezeichnung Persio oder Cudbear (roter Indigo) hergestellt, das aus den getrockneten, gemahlenen und gebeutelten dort gedeihenden Lecanoraflechten besteht.

Unter französischem Purpur versteht man ein weiteres Orseillepräparat, das hergestellt wird, indem man die Flechten kalt mit Ammoniakflüssigkeit behandelt und die abgeseihte Flüssigkeit mit Salzsäure versetzt. Der sich hier abscheidende Niederschlag wird abfiltriert und abermals in Ammoniak gelöst, und diese Lösung nun in flachen Schalen der Einwirkung der Luft ausgesetzt. Nach einiger Zeit nimmt die Flüssigkeit eine kirschrote Farbe an, die bei Erwärmung auf ca. 75° C. in Purpur übergeht. Mit verdünnter Schwefelsäure oder Weinsäure fällt man den Purpurfarbstoff, der etwas ins Violette geht, aus. Nach einem anderen Verfahren fällt man aus der ammoniakalischen Lösung durch Zusatz von Chlorcalcium den Kalklack aus, der ebenfalls als französischer Purpur in den Handel kommt.

Diese beiden Präparate wurden früher viel in der Wollfärberei zur Rot- und Violettfärbung angewandt, weniger aber für Seide. Der reine französische Purpur wurde in ammoniakalischer Lösung, der Lack erst mit Schwefelsäure zersetzt, und der Farbstoff dann, ebenfalls in Ammoniak gelöst, direkt der Wolle angefärbt. Das Orceïn ist also hier ein substantiver Farbstoff.

Das reine Orceïn gewinnt man aus der künstlichen Orseille durch Ansäuern mit Salzsäure und Abdampfen der Lösung zur Trockne. Der Rückstand wird mit Alkohol ausgekocht, dann wieder zur Trockne eingedampft und mit Wasser und Äther gewaschen. Das so gewonnene Orceïn stellt ein karmesinrotes Pulver dar.

Die Färbungen mit Orseille sind zwar recht leuchtend violett und bläulichrot und fallen sehr gleichmäßig auf dem Stoff aus, aber sie sind im allgemeinen wenig beständig, und nur die Färbung mit französischem Purpur liefert einigermaßen echte Töne. Gegenwärtig ist auch die Orseille durch Produkte der Teerfarbstoffabrikation ersetzt, so daß die Einfuhr darin ganz erheblich zurückgegangen ist.

Die für die Orseilleherstellung am besten geeigneten Flechtensorten kommen von Ceylon, Madagaskar, Mozambique und Sansibar und werden mit dem Sammelnamen Krautorseille bezeichnet. Sie sind reiner als die sogenannte Erdorseille, welche im wesentlichen das Rohmaterial für die Lackmusgewinnung bildet. Bei der chemischen Behandlung der Pflanzen zwecks Gewinnung des Orseillefarbstoffs bildet sich als Umsetzungsprodukt der Flechtensäuren zunächst das Orcin, das durch die Einwirkung von Ammoniak unter

Luftzutritt in Orceïn übergeht und einen roten kristallinischen Farbstoff darstellt.

Die Wertbestimmung der Orseillepräparate wird durch Probefärben nach einer Vorschrift v. Cochenhausens in der Weise ausgeführt, daß man 5 g des zu untersuchenden Präparates in 1 Liter Wasser löst und 50 ccm der Lösung auf 1 g Wolle ausfärbt. Dem Farbbade werden 10 % (vom Wollgewicht) Alaun und 2 % Weinsteinsäure zugesetzt. Die ausgefärbte Wollprobe wird dann mit vorhandenen Standardproben verglichen, die unter gleichen Bedingungen ausgefärbt sind.

Zur Bestimmung der farbstoffhaltigen Flechtensäuren in der Pflanze werden 100 g zerkleinerte Pflanzen zweimal mit verdünnter Natronlauge warm extrahiert. Diese Lösung wird nun mit einer Lösung von unterchlorigsaurem Natron von bestimmtem Gehalt oxydiert. Man läßt aus einer Bürette so lange von der Hypochloritlösung zufließen, bis die anfangs auftretende tief blutrote Färbung der Lösung ganz verschwunden ist und die Flüssigkeit eine rein gelbe Färbung angenommen hat.

Verfälscht wird die Orseille durch Blau- oder Rotholzextrakt oder durch Fuchsin.

Quercitron.

Quercitron ist die getrocknete und gemahlene Rinde einiger in Nordamerika (Pennsylvanien, Georgia und Carolina) wachsenden Eichenarten (Quercus tinctoria [nigra], Q. digitata, Q. trifida), welche früher auch in Europa, besonders in Frankreich, kultiviert wurden. Sowohl in Pulverform als auch in Form eines 10—20° Bé schweren Extraktes kommt dieses gelbe Farbmaterial in den Handel. Da das Extrakt leicht Kristalle abscheidet und ein Nährboden für Pilze wird, so muß es unter besonderen Vorsichtsmaßregeln aufbewahrt und verwendet werden. Die färbenden Substanzen im Quercitron sind das Quercetin und das Quercitrin. Dieses letztere ist das Glukosid des Quercetins, welches als der eigentliche Farbstoff anzusehen ist.

Quercitrin, $C_{21}H_{22}O_{12} + 2$ aq., wird erhalten, indem man die Rinde 6 Stunden lang mit der 5fachen Menge 85proz. Alkohols auskocht. Es wird sodann die Lösung durch Abdestillieren der Hälfte des Alkohols konzentriert und nach Zusatz von Eisessig eine alkoholische Bleiacetatlösung vorsichtig zugegeben, mit der die Verunreinigungen ausgefällt werden. Es ist hierbei ein Überschuß an Bleiacetat möglichst zu vermeiden. Man filtriert von der Fällung ab und leitet Schwefelwasserstoff in das Filtrat, um das Blei zu entfernen. Sodann wird zur Trockne eingedampft und der Rückstand, das Quercitrin, wieder in Alkohol gelöst, mit kaltem Wasser ausgefällt und noch 2—3mal aus kochendem Wasser umkristallisiert. Das so erhaltene reine Quercitrin stellt leicht gelb gefärbte, glänzende, feine

Nadeln und Schuppen dar, die in kaltem Wasser und Äther unlöslich, in heißem Wasser und Alkohol, auch in Eisessig leichter löslich sind.

Kocht man reines Quercitrin mehrere Stunden lang in schwach mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser, so scheidet sich ein zitronengelbes Pulver: das Quercetin, $C_{15}H_{10}O_7$, ab, welches in kaltem Wasser kaum, in heißem nur sehr wenig löslich ist, ebenso löst heißer Alkohol davon erheblich mehr als kalter.

Die Bildung des Quercetins aus dem Quercitrin geschieht nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Quercitrin}}{C_{21}H_{22}O_{12}} + H_2O = \underset{\text{Quercetin}}{C_{15}H_{11}O_7} + \underset{\text{Isodulcit}}{C_6H_{14}O_6}$$

Das Quercitrin ist sehr viel weniger farbkräftig als das Quercetin.

Isodulcit ist eine Zuckerart, welche in kristallisierter Form gewonnen werden kann, und die man als identisch erkannt hat mit dem Zucker, welcher bei Zersetzung des Xanthorhamnins, dem Glukosid des Rhamnins erhalten (vgl. Gelbbeeren), und dort als Rhamnose oder Rhamnodulcit bezeichnet wird.

Die Quercitronpräparate werden zum Drucken und Färben von Baumwolle, in geringerem Umfange auch zur Seiden- und Wollfärberei verwendet und geben mit verschiedenen Beizen verschiedene Töne; so mit Zinn ein lebhaftes Orange, mit Chrom ein braunes Orange, mit Tonerde ein Gelbbraun, mit Eisen Dunkeloliv. Vorwiegend dient Quercitrin zum Abstimmen bei gleichzeitiger Anwesenheit anderer Farbstoffe, seltener allein zum Färben. Die Färbungen sind von mäßiger Lichtbeständigkeit und dunkeln zum Teil nach. Dem Walkprozeß gegenüber sind sie ziemlich befriedigend haltbar.

Ein aus Amerika in den Handel gebrachtes und viel verwendetes Quercitronpräparat ist das Flavin, ein dunkelgraugelbes bis bräunliches Pulver. Es besteht aus fast reinem Quercetin, neben dem nur wenig Quercitrin vorhanden ist. Es wird dargestellt, indem man zunächst durch Kochen mit dünner Sodalösung einen Extrakt aus der Quercitronrinde bereitet und diese alkalische Lösung mit Schwefelsäure schwach sauer macht. Unter gelindem Erwärmen scheidet sich sodann das Flavin ab, welches eine 16fache Färbekraft gegenüber dem Quercitron hat.

Quercetin ist übrigens noch in zahlreichen anderen Pflanzen, als den angegebenen, enthalten, so in den Blumen und Früchten der Roßkastanien, im Buchweizen, Goldlack, Schwarzdorn usw., wenn auch nicht in Mengen, die seine technische Gewinnung lohnend erscheinen lassen.

Wenn es sich um die Prüfung von Quercitronrinde handelt, so ist darauf zu sehen, daß die Farbe blaßgelb sein muß, und der Wasser- und Aschengehalt kein zu hoher ist. Die Extrakte werden mit Gelatine und Dextrin, das Flavin besonders mit Gelbholzrinde und

kalziniertem Glaubersalz verfälscht. Ein reines Flavin gibt in kochendem Wasser eine trübe, blaßgraugelbe Lösung. Wenn man schwefelsaure Tonerde hinzufügt, muß die Lösung eine hochgelbe Farbe annehmen, ohne daß ein Niederschlag entsteht. Läßt man eine Flavinlösung an der Luft in offenem Glase stehen, so verschwindet das Färbevermögen.

Die Färbekraft wird auch hier in der schon beschriebenen Weise durch Ausfärben bestimmt. Man löst 10 g Quercitronextrakt oder entsprechend mehr Rinde oder weniger Flavin in 1 Liter Wasser und färbt mit 20 ccm dieser Lösung 1 g Wolle, welche vorher in einer Beize von 1,5 % Zinnsalz und 3 % Oxalsäure gekocht wurde. Zum Vergleich hat dann wieder eine Probeskala zu dienen.

Rotholz.

Rotholz ist der Sammelname für eine große Anzahl verschiedener Holzarten, die, wie das Blauholz, zur Familie der Leguminosen und Gattung der Caesalpinien gehören und in Ostindien, Süd- und Zentralamerika, den Antillen, Afrika, auf Jamaika und den Bahamainseln ihre Heimat haben. Man unterscheidet im allgemeinen die folgenden Sorten: Fernambuk- oder Pernambukholz, das als die am meisten geschätzte Sorte gilt. Es wächst in Brasilien und auf Jamaika und kommt in großen, runden, sehr harten Blöcken, die über Pernambuco ausgeführt werden, in den Handel. Das Holz hat rote Farbe, frisch angeschnitten ist es gelb, dunkelt aber bald nach. Bahia- oder Brasilienholz wird über Bahia verschifft und ist etwas weniger farbkräftig; es kommt in viereckigen Stücken auf den Markt. St. Martha-(Marton-) Holz, ca. 15 kg schwere lange Scheite, kommt aus Mexiko und steht in der Qualität etwa hinter dem Fernambukholz. Nicaraguaholz, armdicke berindete Aststücke. Sapan-, Japanholz, rindenfreie, harte rote Knüppel mit gelbem Mark, zuweilen auch leerem Markkanal, wird auch als „unechtes Sandelholz" bezeichnet, kommt aus Siam, China, Japan, Cochinchina, Celebes, Java, Westindien, den Antillen usw. und ist eine gute, dem Fernambuk kaum nachstehende Sorte. Limaholz zeigt Stücke von ca. 30 mm Durchmesser und kommt aus Süd- und Mittelamerika; Brasiliette-, Jamaika-, Bahamarotholz sind geringere, von einer Strauchpflanze (Balsamodendron) stammende Sorten, welche auf den Antillen, den Bahamainseln, Guyana usw. wachsen und als etwa 5 cm dicke rindenfreie Stücke mit weißlichem Überzug verschifft werden. Aus Kalifornien kommen noch knotig gewundene, an der Luft sich dunkel färbende, Kalifornienholz genannte Sorten, aus Columbia das ästige Terrafirmaholz in den Handel.

So zahlreich wie die Sorten sind auch die Töne und Farbabstufungen, welche die aus den verschiedenen Hölzern gewonnenen Färbungen ergeben.

Aus dem Rotholz werden Extrakte hergestellt, wobei das gleiche Verfahren eingehalten wird, welches wir bei der Fabrikation der Blauholzextrakte schon geschildert haben.

Im Rotholz ist, ebenso wie im Blauholz, der Farbstoff nicht fertig vorgebildet enthalten, sondern vielmehr in der Form einer wasserstoffreicheren Verbindung des Brasilins, $C_{16}H_{14}O_5$, vorhanden, das bei vorsichtiger Oxydation den eigentlichen Farbstoff, das Brasileïn, $C_{16}H_{12}O_5$, ergibt.

Das Rohmaterial für die Darstellung des Brasilins bilden die Rotholzextrakte, und die dabei einzuschlagenden Verfahren sind sehr vielseitig ausgearbeitet. Chevreuil verdampfte die Abkochung zur Trockne, extrahierte den Rückstand mit Alkohol, verdünnte die etwas eingeengte Lösung mit Wasser und fällte die Gerbstoffe mit Leimlösung aus. Das Filtrat wurde nun abermals zur Trockne eingedampft und das Brasilin mit kochendem Alkohol aufgenommen, aus dem es beim Erkalten auskristallisierte.

Nach Bolley und Kopp bedient man sich am vorteilhaftesten der sich aus dem Rotholzextrakt beim Aufbewahren ausscheidenden roten Krusten, welche zum größten Teil aus Brasilinverbindungen entstehen. Diese Ausscheidungen werden mit verdünnten Säuren verrieben, ausgewaschen, und der Rückstand mit Wasser und etwas Alkohol ausgekocht. Aus dem Filtrat kristallisiert das Brasilin in gelben verfilzten Nadeln aus und kann aus verdünnten Lösungen zu Tafeln umkristallisiert werden, die von wechselndem Wassergehalt, 1—1½ Mol., sind. Die Kristalle färben sich am Licht rot, schmecken bittersüßlich und sind in Wasser, Alkohol und Äther löslich. Auch die Lösungen färben sich an der Luft. Mit verdünnter Natronlauge gibt Brasilin eine tief karminrote Lösung, die, mit Zinkstaub auf dem Wasserbade erwärmt, unter Luftabschluß farblos wird. Bei Zutritt einer geringen Spur Sauerstoff tritt die Rotfärbung sofort wieder ein.

Um aus dem Brasilin das Brasileïn zu gewinnen, kann man die vorhin erwähnte alkalische Brasilinlösung verwenden, nachdem man sie 2—3 Tage hat stehen lassen. Setzt man nach dieser Zeit etwas überschüssige Säure zu, so scheidet sich der Farbstoff als amorphe, rotviolette Masse aus, welche nach dem Trocknen ein goldglänzendes Aussehen hat.

Nach der Vorschrift von Buchka und Erck wird eine Lösung von 10 g Brasilin in etwas Alkohol und 400 g Äther mit 5 g konzentrierter Salpetersäure oxydiert, nach anderthalbstündigem Stehen zwei Drittel des Äthers abdestilliert und der Rest der Lösung der Verdunstung an der Luft überlassen. Das Brasileïn scheidet sich in glänzenden Blättchen aus.

Leitet man durch eine nicht zu verdünnte alkalische Brasilinlösung Luft, nachdem man der Lösung vorher etwa 1 Mol. Alaun auf 2 Mol. Brasilin zugesetzt hatte, so fällt nach dem Ansäuern der so behandelten Mischung die Salzverbindung — ein Brasileïnlack — als

Pulver oder Kristallbrei aus; in ähnlicher Weise lassen sich Chrom- und Zinklacke gewinnen.

Die Verwendung des Rotholzes war früher eine sehr umfangreiche, ist aber gegenwärtig nur noch eine höchst beschränkte und erstreckt sich auf Anfertigung von Mischfarben in der Baumwollfärberei und in der Kattundruckerei; in einzelnen Fällen wird Rotholz auch noch in der Wollfärberei gebraucht.

Die Färbungen sind wenig lichtecht und auch gegen Seifen empfindlich, durch Säuren und Alkalien werden sie direkt zerstört, Grund genug für die nahezu völlige Verdrängung dieser Materialien aus der Färbereitechnik.

Das Rotholz wurde schon seit den ältesten Zeiten in Ostindien zum Färben verwendet, und schon um 1190 wird von Farbhölzern, welche den Namen Brasil (von Braza = Feuerglut) führten, berichtet. Als dann um 1500 Südamerika entdeckt wurde, soll das Land Brasilien seinen Namen nach diesen Hölzern, die dort in großen Mengen gediehen, erhalten haben.

Als Ersatz für Rotholz wird ein dunkelgelbrotes Holz in den Handel gebracht, das von der Westküste Afrikas (Sierra Leone, Liberia), aber auch von Jamaika stammt und von einer Baumwollpflanze, Baphia nitida, gewonnen wird; es führt den Namen Cambalholz. Der mit Wasser hergestellte Extrakt sieht gelbrot aus und wird durch Bleisalze orangerot gefärbt. Die mit dem Farbstoff dieses Holzes erzielten Färbungen sollen zwar weniger leuchtend, aber nicht unerheblich widerstandsfähiger als die sonstigen Rotholzfärbungen sein. Die Farblacke aus Rotholz haben gegenwärtig kaum eine technische Bedeutung mehr.

Safflor, Carthame, Safran batard, Saf-flower.

Safflor sind die getrockneten Blütenblätter der Färberdistel (Bürstenkraut, wilder Safran), Carthamus tinctorius, welche in Vorderasien einheimisch ist, aber heute in fast allen Weltteilen kultiviert wird, und zwar besonders in Spanien, Italien, Deutschland, Ungarn, Rußland, Persien, Mexiko, Südamerika und Ägypten. Es werden zwei Arten des Safflor unterschieden, eine großblätterige und eine kleinblätterige. Die letztere Art stammt vorwiegend aus Ägypten.

Im Handel wird eine ganze Reihe von Sorten unterschieden, unter denen der persische Safflor, welcher dunkelrot gefärbt ist, als der beste gilt. Ihm wenig nach steht der ägyptische oder alexandrinische (levantinische) Safflor. Weitere Marken sind der ostindische, der südamerikanische, der spanische, der ungarische (in der Nähe von Debreczin gebaut), der italienische, der russische und der deutsche, aus Thüringen und der Pfalz kommende Safflor.

Die Färberdistel ist eine einjährige Pflanze, welche im Juli und

August blüht. Die Blüten werden, wenn sie zu welken beginnen, geerntet und entweder an der Luft im Schatten getrocknet oder zunächst im Wasser zusammengeknetet und zu kleinen Ballen geformt, oder endlich — beim argentinischen Safflor — in Salzwasser eingeweicht, geknetet und gepreßt, dann getrocknet. Dies letztere Verfahren hat den ganz besonderen Zweck, dem Safflor einen gelben, wertlosen Farbstoff zu entziehen und sein Gewicht erheblich zu vermindern.

Guten Safflor erkennt man äußerlich daran, daß er frei von Kelch- und Spreublättern ist und auch andere fremde Anteile mineralischer Natur nicht enthält. Er soll sich sanft und etwas feucht anfühlen, feinfaserig und zusammengeballt sein und muß einen starken Geruch bei dunkel feurigroter Farbe haben. Ist die Farbe matt, so zeigt das an, daß die Blüten zu spät geerntet oder nicht in der richtigen Weise getrocknet wurden.

Im Safflor sind zwei Farbstoffe enthalten: das Safflorgelb, welches sich zum überwiegend größten Teile in Wasser leicht löst, und das Safflorrot, das Karthamin, das schwer in Wasser löslich ist. Der gelbe Farbstoff ist in Mengen von 30—36 %, das Karthamin nur mit 0,3—0,5 % im Safflor enthalten, es kommt aber für die Färbereitechnik ausschließlich das Karthamin in Betracht, da das Safflorgelb keine praktische Verwendung findet. Dies ist auch der Grund für die Behandlung, welche der ägyptische Safflor erfährt und die wir oben erwähnt haben. Nach anderer Auffassung sind neben dem roten zwei gelbe Farbstoffe im Safflor enthalten, von denen der eine (ca. 27—30 %) eine Säure ist und sich in kaltem Wasser löst, während der andere (2—6 %) nur in alkalischem Wasser löslich ist. Die Farbstoffe sind bisher noch nicht in genügender Reinheit hergestellt worden, um sie genau studieren zu können.

Nach Schlieper wird das Karthamin in folgender Weise dargestellt:

Man wäscht Safflor längere Zeit mit Wasser, um den gelben Farbstoff, soweit er in Wasser löslich ist, möglichst vollständig zu entfernen. Der Rückstand wird dann mit einer schwachen Sodalösung behandelt und ausgepreßt; in der alkalischen Lösung ist dann alles Karthamin und eine Menge anderer Bestandteile der Pflanze enthalten. Zur Trennung des Karthamins von diesen Stoffen wird es auf Baumwolle ausgefärbt, indem man Streifen von Baumwolle in die alkalische Lösung einlegt und durch Zusatz von Essig- oder Zitronensäure das Karthamin frei macht, das sich dann auf die Baumwollstreifen niederschlägt, diese dunkelrot färbend. Nachdem die so angefärbten Stoffstreifen gehörig gewaschen sind, werden sie wieder mit Sodalösung behandelt, welche nun den Farbstoff wieder löst und von der Baumwolle abzieht. Die dunkelrote Sodalösung wird mit Säuren versetzt, wodurch ein flockiger karmoisinroter Niederschlag von nunmehr reinem Karthamin sich abscheidet.

Dieser wird filtriert und gewaschen, mit Alkohol aufgenommen und — nach Abdestillieren des meisten Alkohols — über Schwefelsäure im Vakuum eingedunstet. Das so gewonnene Karthamin zeigt dann dunkelrote, grünlich schillernde Krusten oder ein grünlich schwarzes Pulver. Es ist schwer in Wasser und Äther, leicht in Alkohol löslich.

Die Gewinnung des Safflorgelbs ist, wie schon erwähnt, nicht Gegenstand der Technik. Die Substanz zersetzt sich, besonders in wässeriger Lösung, sehr leicht und schnell.

Es sind verschiedene Safflorpräparate in den Handel gebracht worden, welche teils für die Färberei, für Malerfarben und besonders auch zur Herstellung von Schminken verwendet worden sind. Für diesen letzten Zweck wird auch heute noch vom Safflorrot Gebrauch gemacht, sowie auch zum Färben von künstlichen Blumen und Likören, Konfekt usw.

Unter der Bezeichnung „Vegetabilisches Rot" (Rouge végétal) kommt ein nicht vollkommen gereinigtes Karthamin in den Handel, welches auf Teller, Tassen, Kartenblätter gestrichen und eingetrocknet ist; es wird dann als Rouge en assiettes, en tasses, en feuilles bezeichnet. Safflorkarmin ist eine konzentrierte dickflüssige Lösung von Karthamin in sodahaltigem Wasser und diente früher in der Färberei.

Es ist also das Safflorrot nicht nur sehr umständlich und in verhältnismäßig nur kleinen Mengen zu gewinnen und daher sehr kostspielig, sondern die damit erzielten Färbungen sind auch sehr unecht. Schwache Sodalösung sowie auch andere Alkalien, Chlor, schweflige Säure und das Sonnenlicht bleichen den Farbstoff sehr schnell aus. Leicht begreiflich erscheint es daher, daß dieser Farbstoff durch künstliche Farbstoffe nahezu völlig ersetzt ist.

Es sei hier daran erinnert, daß die Bezeichnung Safflor auch für die gerösteten Kobalterze in Gebrauch ist, welche ein Zwischenprodukt bei Gewinnung der Smalte und anderer Kobaltfarben bilden.

Safran, Saffron, Zafferano.

Die Safranpflanze, Crocus sativus, stammt aus dem Orient, wurde früher aber auch in Südfrankreich, Spanien, Österreich, in der Schweiz und auch in Nordafrika kultiviert, was zum Teil, da sie ja auch ein in der Bäckerei vielfach verwendetes Gewürz liefert, auch jetzt noch geschieht. Man trocknet von der Pflanze die Blumenkronen, welche gerieben ein dunkelrotgelbes Pulver von stark gewürzhaftem Geruch ergeben, und das neben dem Safranöl und einem Bitterstoff den Farbstoff, das Crocin, in Form eines Glukosids enthält.

Um das Crocin rein herzustellen, wird durch Ausschütteln mit Äther zuerst das Safranöl entfernt und sodann mit kaltem Wasser der Farbstoff ausgelaugt. Die wässerige Lösung schüttelt man dann mit frisch geglühter Knochenkohle, welche den gesamten Farbstoff

in sich aufnimmt und ihn beim Ausschütteln mit Alkohol an diesen wieder abgibt. Das so erhaltene Crocin stellt dann eine spröde, gelblichbraune Masse dar, ist in Wasser und verdünntem Alkohol löslich, schwerer in absolutem Alkohol, unlöslich in Äther.

Safran wird nur noch zum Färben von Nahrungsmitteln gebraucht.

Saftgrün.

Diese Bezeichnung führt eine Abkochung von unreifen deutschen Gelbbeeren, welcher man etwas Indigokarmin und Alaun zugesetzt hat, und welche sodann eingedickt worden ist. Das Präparat führt auch den Namen Blasengrün. Es ist sehr wenig haltbar und für die Farbentechnik fast ohne Bedeutung.

Sandelholz, Kaliaturholz.

Sandelholz stammt von größeren Baumpflanzen, Pterocarpus santalinus und indicus, welche in Ostindien, Ceylon, Timor und an der Koromandelküste gedeihen. Es kommt in vierseitigen Blöcken auf den Markt, ist besonders durch seine Härte und Schwere (das spezifische Gewicht beträgt 1,014) ausgezeichnet und enthält einen Farbstoff: das Santalin in einer Menge von etwa 16%.

Um das Santalin zu gewinnen, wird das geraspelte Holz mit Äther extrahiert. Man läßt dann den Äther zum größten Teil verdunsten, wobei sich Kristalle von noch verunreinigtem Santalin ausscheiden. Aus der alkoholischen Lösung dieser Kristalle wird nun das Santalin mit Bleiacetat als Bleisalz ausgefällt (Santalin hat die Eigenschaft einer Säure und heißt deswegen auch Santalsäure) und das Bleisalz nach dem Auskochen mit Alkohol durch Schwefelsäure zersetzt. Nach der Trennung der Lösung vom Bleisulfat wird sie eingedickt, und das Santalin scheidet sich in roten kleinen Kristallen aus. Der Schmelzpunkt der Kristalle liegt bei 104° C. Sie sind in Wasser schwer, in Alkohol, Äther und Essigsäure leicht und mit blutroter Farbe löslich.

Man färbt mit Santalin Baumwolle und Wolle, und zwar wird das geraspelte oder gemahlene Holz direkt zum Färben verwendet. Der Farbstoff wird erst durch Nachbeizen auf der Faser entwickelt und ergibt bordeauxrote bis blutrote Töne. Da aber die Färbungen wenig lichtbeständig sind, werden sie für Stoffe nicht mehr, wohl aber noch für Bäckereiwaren, Liköre und Tinkturen verwendet.

Wau, Färberwau, Réséda, Weld.

Wau, auch Gelbkraut genannt, ist eine Resedaart, Reseda luteola, die in Mitteleuropa (Deutschland, England, Frankreich) zum Teil wild wächst, zum Teil auch früher kultiviert worden ist. Die gut ein Jahr alte Pflanze wird geerntet und an der Luft getrocknet. Sie enthält, besonders in den Blüten, den Luteolin genannten Farbstoff.

Das Luteolin, $C_{15}H_{10}O_6$, wird aus dem Extrakt, das ist die wässerige Lösung des Waus, gewonnen. Man kocht trockenen Extrakt in mit Salzsäure angesäuertem Wasser mehrere Stunden lang, seiht durch ein Tuch, um das abgeschiedene Harz von der Lösung zu trennen, und läßt diese einen Tag ruhig stehen. Es fällt sodann braunes, unreines Luteolin aus, welches filtriert und ausgewaschen und in Äther feucht gelöst wird, wobei eine Emulsion entsteht, die man durch Filtrieren durch Leinwand klärt. Die ätherische Lösung wird mit verdünnter Alkalilösung ausgeschüttelt, letztere angesäuert, worauf der Farbstoff ausfällt und getrocknet wird. Nimmt man den Farbstoff dann nochmals in heißem Alkohol auf, so scheidet sich beim Abkühlen eine gelbe kristallinische Masse aus, welche gelbe vierseitige Kristalle in Form von regelmäßig konzentrisch gelagerten Nadeln nach dem Umkristallisieren aus Alkohol ergibt. Die Nadeln schmelzen und sublimieren unter teilweiser Zersetzung bei 320° C. und höherer Temperatur und lösen sich schwer in kochendem, noch schwerer in kaltem Wasser, leichter in Alkohol. Alkali-, Alkalicarbonat- und Ammoniaklösungen nehmen das Luteolin mit tiefgelber Farbe auf; nach dem Verdunsten des Ammoniaks bleibt das reine Luteolin zurück. Konzentrierte Schwefelsäure gibt eine dunkelrotgelbe Lösung.

Wau findet in der Färberei Anwendung, und zwar beschränkt für Baumwolle und Wolle. Man erhält gelbe, bräunliche und olive Töne, die aber wenig licht- und seifenecht sind. Dagegen gibt der Tonerdelack auf Seide ein lebhaftes und widerstandsfähiges Gelb und findet auch wohl gegenwärtig noch Anwendung.

Waras.

Eine Strauchpflanze, die Flemingia congesta, welche in Indien und Afrika wächst, enthält in ihren Samenhülsen ein rotes, harziges Pulver, welches in getrocknetem Zustande die Farbdroge Waras darstellt.

Waras wird, nachdem es zunächst mit Schwefelkohlenstoff extrahiert und getrocknet worden ist, längere Zeit heiß mit Chloroform behandelt. Beim Stehen der Flüssigkeit scheidet sich ein roter Niederschlag ab. Man trennt den Niederschlag von der Flüssigkeit durch Filtrieren und läßt das Filtrat eindunsten, wobei ein Rückstand verbleibt, der aus Toluol umkristallisiert wird und dann ein orangerotes, kristallinisches Pulver ergibt: das Flemingin, $C_{12}H_{12}O_3$. Es ist in Alkohol und Essigsäure leicht, in Toluol und Chloroform schwer löslich und schmilzt bei 171° C. Der bei der Chloroformbehandlung erhaltene rote Niederschlag wird aus heißem Chloroform umkristallisiert und ergibt wiederum als Ausfällung zunächst ein rotes Harz, und in Lösung verbleibt das Homoflemingin, welches sich beim Verdunsten der Lösung in Form von feinen gelben Nadeln

ausscheidet, die bei 165° C. schmelzen. Seine Zusammensetzung scheint der des Flemingins gleichartig zu sein.

Waras ist vorwiegend ein Farbstoff für Seide. Die Färbung geschieht in kochender Sodalauge und ergibt goldgelbe, etwas ins Orange neigende Töne.

Wongshy (Wongs-hy).

Chinesische Gelbschoten, Gardenia grandiflora, liefern in ihren Früchten einen Farbstoff, der als amorpher roter Körper rein dargestellt worden ist, und für identisch mit dem Crocin aus dem Safran gehalten wird. Er dient in China zum Grün- und Gelbfärben von Baumwolle.

Die wichtigeren Tier- und Pflanzenfarbstoffe, insbesondere die, welche früher in hervorragender Weise in der Technik Anwendung fanden und zum Teil auch noch heute verarbeitet werden, sind im Vorstehenden angeführt worden. Es soll damit nicht eine erschöpfende Zusammenstellung aller färbenden Pflanzenstoffe gegeben sein, ebensowenig als der Chemismus der besprochenen Farbstoffe eingehender behandelt ist. Ein rein technisches Buch, wie das vorliegende, muß sich darauf beschränken, seinen Stoff den Bedürfnissen der Technik anzupassen, und diese macht nur noch von wenigen der natürlichen organischen Farbstoffe einen nennenswerten Gebrauch. Wo das der Fall ist, da wird im fabrikatorischen Teil darauf eingegangen werden.

II. Künstliche organische Farbstoffe.

Teerfarbstoffe.

Die Entstehung und Entwicklung der Teerfarbenindustrie ist eine der allerbedeutendsten Errungenschaften der Chemie im vorigen Jahrhundert. Trotzdem erst ein halbes Säkulum verflossen ist, seitdem man mit einer auf wissenschaftlichen und technischen Grundsätzen aufgebauten Fabrikationsweise in der Teerfarbenindustrie begonnen hat, ist die Anzahl der Produkte eine so große, ihre Verwendbarkeit eine so vielseitige und demgemäß die Nachfrage danach eine so gewaltige, daß es besonders in Deutschland die allergrößten Fabrikanlagen sind, welche Tausende von Menschen mit deren Herstellung und Abertausende mit der Verarbeitung und dem Handelsvertriebe beschäftigen.

Die Herstellung der ersten künstlichen organischen Farbstoffe fällt gewissermaßen mit den Anfängen der wissenschaftlichen Forschung in der organischen Chemie überhaupt zusammen, und in der Pharmazie und Arzneimittelforschung haben wir den Ausgangspunkt der organisch-chemischen Wissenschaft zu erblicken.

Die ersten Vorläufer künstlicher organischer Farbstoffe zeigten sich schon im 18. Jahrhundert: Welter entdeckte die Pikrinsäure, welche bei der Behandlung bestimmter Harze mit Salpetersäure entsteht, und bemerkenswert ist es, daß diese also allerälteste künstliche organische Farbe bis auf die heutige Zeit ihre Bedeutung als solche nicht verloren hat. Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Harnsäure erhielt Scheele das Murexid, welches vorübergehend für Färbereizwecke verwendet worden ist. Aber diese Entdeckungen bilden nicht den Anfang wirklich ausschließlich farbenchemischer Studien, sie geschahen zufällig, ohne daß der Zweck der chemischen Tätigkeit die Gewinnung eines Farbstoffes gewesen wäre. Um zielbewußt und systematisch auf die fabrikmäßige Herstellung von technisch verwendbaren Farben hinarbeiten zu können, mußte zunächst einmal ein Material vorhanden sein, welches in genügender Menge und zu entsprechendem Preise zur Verfügung stand. Dies Material fand sich im Steinkohlenteer, welcher im Anfange der Entwicklung der Beleuchtungsgasindustrie ein, wie es scheint, wertloses Abfallprodukt bildete. Die Mengen, in denen dieses Material aber gewonnen wurde, machten eine Verwertung in irgendeiner Weise zur Notwendigkeit. Man erkannte und nutzte die konservierende Kraft des Teers als

Holzanstrich und verwendete ihn im übrigen zunächst hauptsächlich als Brennmaterial.

Teer bildet sich bei der Destillation — die Zersetzung fester organischer Körper in der Retorte unter Erhitzung bezeichnet der Chemiker als trockene Destillation — der Kohle, und zwar der Braunkohle wie der Steinkohle. Die Kohle ist ein Pflanzenprodukt. Während die Pflanze lebt, nimmt sie ihre Nahrung aus dem Boden in sich auf und verarbeitet sie mit Hilfe des Lichtes und der Wärme, welche die Sonnenstrahlen ihr zuführen. Ist er abgestorben, so scheidet der Pflanzenkörper allmählich allen Sauerstoff aus und reichert sich mit Kohlenstoff an, bis er nach und nach die äußeren Merkmale eines organischen Stoffes ganz verliert und mehr und mehr einen mineralischen Charakter annimmt. Je nach Alter und Stadium dieses Umsetzungsprozesses, d. h. also mit Rücksicht auf die Beendigung des Verkohlungsverlaufes, unterscheiden wir als Grade der fossilen Entwicklung der abgestorbenen Pflanze: Torf, Braunkohle und Steinkohle, diese in der reinsten Form als Anthracit.

Wie die moderne physiologische Chemie in der Lage ist, die Lebenstätigkeit der Pflanzen in allen ihren Teilen zu erkennen und beobachtend zu verfolgen, so versteht sie es auch, die Ergebnisse dieses Stoffwechsels nutzbar zu machen. Wärme und Licht, welche die Lebenstätigkeit, also ihre Ernährung und Wachstum ermöglichen, werden in der Pflanze gewissermaßen latent aufgespeichert, und die Kohle ist für uns ein Wärmeakkumulator, den wir uns nach mannigfacher Richtung für unsere Zwecke nutzbar machen. Die Farbe aber entspringt dem Licht, und das Licht, das einst den Pflanzen leuchtete, können wir uns ebenfalls in der Kohle aufgespeichert denken, so daß nun die Farben der in Tausenden von Jahren versteinerten Pflanzen in neuer Pracht durch die chemische Wissenschaft wiedergewonnen werden.

Durch die trockene Destillation wird die Kohle in gasförmige und flüssige Anteile zerlegt, welche getrennt voneinander aufgefangen werden. Der flüssige Anteil besteht im wesentlichen aus Wasser und Teer, und dieser letztere stellt ein ganz außerordentlich vielseitiges Gemisch von zahlreichen Stoffen dar. Unter den ersten Forschern, welche sich mit dem Studium des Teeres befaßten, sind Runge und Reichenbach zu nennen. Runge untersuchte den Steinkohlenteer und fand darin das Phenol (die Karbolsäure) und das Cyanol (Anilin), er stellte auch einen Farbstoff, die Rosolsäure, her. Reichenbach fand im Holzteer das Kreosot und das Paraffin, auch er stellte einen Farbstoff, das Pittakall, her. Aber diese Entdeckungen fanden einstweilen nur geringe Beachtung. A. W. Hofmann gehört als einer der Hervorragendsten zu den Begründern der Teerfarbenindustrie, denn seine Untersuchungen brachten zuerst Klarheit über die Verbindungen, von welchen die Teerfarbenfabrikation auch heute noch ausgeht. Hofmann fand, daß Runges Cyanol und Unverdorbens bei der Destillation des

Indigos gewonnenes Kristallin, das von Zinin dargestellte Benzidam und die von Fritzsche gefundene und Anilin genannte Verbindung ein und derselbe Körper seien, nämlich Amidobenzol (Anilin). Hofmann fand ferner, daß das von Mitscherlich aus Benzoesäure gewonnene Benzol im Steinkohlenteer enthalten ist. Mitscherlich hatte gelehrt, wie das Benzol in die Nitroverbindung überzuführen sei, und Zinin hatte aus dem Nitrobenzol das Amidobenzol, das Anilin, gewonnen. Die Verhältnisse und der Zusammenhang dieser Körper untereinander und zum Phenol, Benzaldehyd usw. wurden festgestellt, diese Körper in die chemische Technik aufgenommen, und man begann, den Steinkohlenteer, und nicht mehr die Pflanzenprodukte, als Rohmaterial für deren Gewinnung in Anspruch zu nehmen (1845).

Zu Ende der vierziger Jahre wurde auch die bereits lange bekannte Pikrinsäure praktisch für die Färberei in Anwendung gebracht, indem Guinon in Lyon nach einem ihm 1849 patentierten Verfahren die Gelbfärbung der Seide mit Pikrinsäure einführte. Endlich im Jahre 1856 entstand der erste eigentliche Anilinfarbstoff, und zwar war es der englische Chemiker Perkin, welcher aus Anilin und Kaliumbichromat einen violetten Farbstoff: Perkins Violett, darstellte.

Perkin erkannte, daß hier ein Farbstoff von bisher unbekannter Ausgiebigkeit und Lebhaftigkeit vorlag, und er selbst nützte seine Erfindung technisch aus, indem er für die Herstellung dieses Farbstoffes eine Fabrik, also die erste Fabrik zur Herstellung von Teerfarbstoffen, errichtete. Das Violett erhielt auf dem Markte die Bezeichnung Mauveïn oder Mauve (nach den violetten Malvenblüten).

Nachdem einmal festgestellt war, daß aus dem farblosen Anilin das prächtige Violett gewonnen werden konnte, richtete sich die Tätigkeit der Chemiker auf die Versuche, aus dem Anilin auch auf andere Weise, als die Perkin patentierte, jenen Farbstoff darzustellen, und das gelang auch. Caro gelangte mittels Kupferchlorid, Scheurer-Kestner mittels Chlorkalk zu diesem Ziele. Aber auch nach anderer Richtung hin suchte man den einmal so aussichtsvoll beschrittenen Weg zu verfolgen. A. W. Hofmann und Nathanson hatten schon 1858 bei verschiedenartiger Behandlung des Anilins eine tief rot gefärbte Verbindung erhalten, und zu derselben Verbindung, welche sich als ein außerordentlich ausgiebiger Farbstoff darstellte, gelangte 1859 der französische Chemiker Verguin auf eine wiederum verschiedene Weise. Einer französischen Firma wurde das Verfahren der Herstellung dieses Farbstoffes, der sich als noch wertvoller als das Mauveïn erwies, patentiert, und er kam unter dem Namen Fuchsin (auch Magentarot) in den Handel. Bei der genauen Untersuchung dieser in grün schillernden Kristallen auftretenden Verbindung fand Hofmann, daß es sich um das Salz einer organischen Base handle, und er machte die auffallende Entdeckung, daß diese Base, welche er Rosanilin benannte, in freiem Zustande

farblos ist und nur ihre Salze gefärbt sind. Ebenso fand Hofmann, daß das Rosanilin gar nicht aus reinem Anilin dargestellt werden kann, sondern daß es vielmehr aus dem diesem beigemischten Toluidin entsteht.

Die Rosanilinbase wurde nun wiederum ein Studienobjekt für zahlreiche Chemiker. Durch verschiedenartige Einwirkungen stellten daraus Hofmann und Geyer das Hofmannsche Violett, Nicholson einen blauen Farbstoff, Cherpin und Usebe einen grünen Farbstoff dar, zu denen bald ein zweiter grüner Farbstoff, das Methylgrün sich gesellte, so daß nunmehr — abgesehen von gelb — sämtliche Farben des Spektrums aus dem Rosanilin gewonnen wurden.

Als Farbstoff anderer Abkunft seien sodann das von Lauth gefundene Methylviolett (aus dem sich das Methylgrün gewinnen läßt), ferner das Aurin von Kolbe und Schmidt erwähnt, das homolog mit der von Runge gefundenen Rosolsäure sich erwies.

Eine wichtige Entdeckung machte Lightfoot im Jahre 1863, nämlich die des Anilinschwarz, einer Verbindung, deren Wichtigkeit für die Färberei und Druckerei eine außerordentliche ist.

Wenn bisher die Tätigkeit der Chemiker auf dem neuerrungenen Gebiete der Farbstoffchemie eine mehr empirische gewesen war, so brachte hierin die 1867 von Kekulé aufgestellte Theorie über die Konstitution des Benzols einen Umschwung. Die Chemiker bemühten sich, die nach dieser Theorie möglichen vielseitigen Derivate und Substitutionsprodukte darzustellen, Versuche, von denen wiederum die Technik Nutzen zu ziehen wußte.

Von gewaltiger Bedeutung war dann die Entdeckung Gräbes und Liebermanns im Jahre 1868 und 1869, welche das Alizarin, den bekannten und vielfach seit alter Zeit verwendeten Farbstoff der Krappwurzel, auf künstlichem Wege aus dem Anthracen, einem dem Naphthalin ähnlichen, im Steinkohlenteer enthaltenen Stoffe, gewannen. Freilich war die von den genannten beiden Entdeckern angegebene Methode der Darstellung technisch nicht durchführbar, weil sie zu teuer war, aber der Weg war gezeigt, und bald gelang es denn auch Caro uud Perkin, unabhängig voneinander, ein technisch brauchbares Verfahren zu finden. Die synthetische Herstellung des Alizarins war natürlich von einschneidender nationalökonomischer Bedeutung für die Länder, in denen bis dahin der Krappbau ausgedehnte Bodenflächen in Anspruch genommen hatte, und die Gewinnung des natürlichen Krappfarbstoffes vielen Menschen reich lohnende Beschäftigung und auch dem Staat bedeutende Einkünfte gewährt hatte. Es wiederholten sich hier die Verhältnisse, wie sie 200 Jahre früher bestanden, als die Waidbauern durch die Einfuhr des Indigos in ihrer Existenz bedroht wurden. Gleich wie damals, wurde auch jetzt gegen das künstliche Alizarin der Kampf durch Erschwerung der Einfuhr in die krappbauenden Länder durch

Einfuhrzölle, Prämien auf den Krappbau usw. aufgenommen, aber mit ebenso negativem Erfolg wie seinerzeit bei der Bekämpfung des Indigos. Vielleicht ist dieser vom Auslande gegen das Alizarin geführte Kampf die Veranlassung gewesen, daß die Industrie der künstlichen Farbstoffe, welche, wie wir gesehen haben, ja eigentlich in England und Frankreich ihre ersten Anfänge hatte, in Deutschland festen Fuß gefaßt hat. Mitgewirkt mögen auch gewisse gesetzliche Vorteile haben, welche Deutschland bot. Es gab in Deutschland damals noch keine Patentgesetzgebung, was die freie Ausnutzung ausländischer Erfindungen ermöglichte; und ferner ließen die gesetzlichen Bestimmungen die Verwendung des Alkohols für chemische Zwecke steuerfrei zu, was in England und Frankreich wenigstens nicht in so liberaler Weise der Fall war.

Aus dem Alizarin wurden neben dem roten bald auch blaue und andere Farbstoffe hergestellt, welche sich durch große Echtheit auszeichnen.

Bald nach dem Alizarin wurde von Martius das Binitronaphthol entdeckt, welches in naher Beziehung zur Pikrinsäure steht und der erste Naphthalinfarbstoff war, und aus demselben Rohmaterial wurde auch ein prächtiger roter Farbstoff: das Magdalarot gewonnen.

Im Jahre 1874 entdeckte Baeyer eine ganz neue Klasse von Farbstoffen, nämlich solche mit sauren Eigenschaften: die Phthaleïne, während die bisher gefundenen alle basischen Charakters gewesen waren. Der erste dieser Farbstoffe war ein prächtiges Rot, welches in alkalischer Lösung eine starke grünliche Fluoreszenz aufwies und von Baeyer deshalb Fluoresceïn benannt wurde.

Aus diesem stellte dann Caro durch Behandlung mit Brom das bekannte herrliche Eosin dar, dem durch ähnliche Reaktionen gewonnene zahlreiche Abkömmlinge folgten. Eine Abart der Phthaleïne stellte 1889 Cereosole in den Rhodaminen dar, welche, von gleicher Pracht, wie die Eosine, erheblich beständiger als diese sind.

Emil und Otto Fischer entdeckten 1877 das Malachitgrün, das noch heute nach ihrem Verfahren aus Benzaldehyd hergestellt wird. 1876 stellte Lauth die schwefelhaltigen Chinonimide dar, aus denen unter anderen das Methylviolett und später durch Caro das Methylenblau abgeleitet wurde. Gleichzeitig trat um diese Zeit mit dem Chrysoïdin die wichtige Klasse der Azofarbstoffe hervor, welche besonders Kekulé und Hidegh eingehender studierten und Oxyazokörper aus den von Peter Grieß entdeckten Diazoverbindungen gewannen. Um das eingehendere Studium der Azofarben hat sich besonders O. N. Witt verdient gemacht, neben ihm Roussin, ein französischer Chemiker, und gerade diese Farbstoffe haben eine Wichtigkeit erlangt, welche die aller anderen, sowohl was die Mannigfaltigkeit der Färbungen und Anwendungsformen, als die dargestellten Mengen angeht, über-

flügelt hat. Die Azofarbstoffe können saurer wie basischer Natur sein, und sie treten als Beizenfarbstoffe wie als Entwicklungsfarben auf.

Am Ende des 19. Jahrhunderts gelang sodann auch endlich, nachdem ein Vierteljahrhundert eifrigster Arbeit der hervorragendsten Forscher daran verwendet worden war, die Synthese des Indigos, dieses wichtigsten und seit den ältesten Zeiten bekannten und verwendeten Farbstoffes. Bereits 1869 hatten Baeyer und Emmerling das Indol dargestellt, von dem Nencki zeigte, daß es, mit Ozon oxydiert, Indigoblau gibt. Auch Engler und Emmerling, ferner Claisen und Shadwell waren auf verschiedenen Wegen zur synthetischen Darstellung des Indigos gelangt, aber ihre Methoden boten nur wissenschaftliches Interesse und waren nicht geeignet, für die Technik verwertet zu werden. Im Jahre 1880 meldete Baeyer seine Methoden zur Darstellung des künstlichen Indigos zur Patentierung an. Baeyer selbst und mit und neben ihm Heumann, Hoogewerft und van Dorp, Sandmeyer und andere haben die ursprünglichen Methoden sodann erweitert, vervollkommnet und neue Wege zur Synthese des Indigos gefunden.

Die Fabrikation des künstlichen Indigos hat sich stetig vergrößert und erweitert, im Jahre 1900 erzeugte die Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. bereits etwa rund eine Million Kilogramm künstlichen Indigos, eine Menge, die etwa dem fünften Teil der gesamten Indigoproduktion überhaupt entspricht. Es kann, nachdem auch die Höchster Farbwerke und eine Reihe anderer Farbenfabriken die Fabrikation des synthetischen Indigos aufgenommen haben, wohl vorausgesagt werden, daß der Kultur des natürlichen Indigos bald dasselbe Schicksal beschieden sein wird, wie seinerzeit dem Krappbau. Und das wird gerade den indigobauenden Ländern nur zum Vorteil gereichen, da die ungeheuren Ländereien, welche jetzt dem Indigobau dienen, von dem weniger das Land selbst, als vielmehr die auswärtigen Unternehmer den Vorteil haben, für den Anbau von Getreide- und Nährpflanzen frei werden.

Des weiteren wären noch die besonders in den letzten Jahren zu hoher technischer Bedeutung gelangten Schwefelfarbstoffe anzuführen. 1873 hatten Croissant und Bretonnière beim Schmelzen von verschiedenen organischen Substanzen, wie Kleie, Sägemehl, Tannin, Baumwolle, Wolle, Seide, Leim, Stärke usw., mit Schwefel oder Schwefel und Natronhydrat (Schwefelalkalien) Farbstoffe erhalten, welche einen Schwefelgehalt aufwiesen, die vegetabilische Faser direkt anfärbten und besonders bei nachheriger Behandlung mit Kaliumbichromat sehr echte dunkelgraue bis schwarze Töne lieferten. Trotz des üblen Geruches der darin enthaltenen Merkaptanverbindungen wurden diese Farben vielfach unter der Benennung Sulfinfarben und Cachou de Laval im großen, besonders in England, Frankreich und Italien angewendet. Die Farbstoffe sind

in schwefligsauren Alkalien löslich und kommen in solcher Lösung als Cachou de Laval S in den Handel.

Nach einer langen Pause hat Vidal das Studium dieser Farbstoffe wieder aufgenommen und 1893 gelang es ihm, durch Behandeln von Körpern der aromatischen Reihe, d. h. Abkömmlingen des Benzols, mit Schwefel und Schwefelnatrium eine Reihe tiefer und ausgiebiger schwarzer echter Farbstoffe zu erhalten, die er als Noir Vidal oder Thiocatechine bezeichnete und sich patentieren ließ. Vidals Arbeiten veranlaßten dann ein eingehendes Studium dieser Farbstoffe, welches eine Anzahl anderer Herstellungsmethoden gezeitigt hat. Besonders wertvoll sind unter den neueren Produkten dieser Art das Immedialschwarz der Farbenfabrik Cassella geworden, das Katigenschwarz (Elberfeld) und andere.

Endlich sind unter den neuesten Produkten die sehr wichtigen Farbstoffe der Indanthrenreihe zu nennen, deren ganz außerordentliche Widerstandsfähigkeit gegen chemische und physikalische Einflüsse ihnen eine umfassende und vielseitige Verwendbarkeit sichert.

Wir haben es hier schon angedeutet und werden später noch genauer darauf eingehen, daß es eine ganze Anzahl von Teerfarbstoffen gibt, die als Pigmentfarben durch Fällung umgearbeitet in ihren Echtheitseigenschaften die Mineralfarben nicht nur erreichen, sondern sogar überbieten. So sind z. B. Litholrot-, Helioechtrot-, Alizarinlacke usw. erheblich beständiger als echter Zinnober, das Indanthrenblau ist dem Miloriblau ebenbürtig, die Pigmentgelbe dem Chromgelb usw. Daher ist es vollkommen falsch und zeugt von mangelndem Sachverständnis, wenn die Teerfarblacke von manchen Seiten im allgemeinen als unbeständige Farben und nur einer beschränkten Verwendung fähig charakterisiert werden. Das Gegenteil ist der Fall, für gar manche Zwecke eignen sich Lacke aus Teerfarbstoffen, eben weil sie widerstandsfähiger und ausgiebiger und besser zu verarbeiten sind, vorteilhafter als die anorganischen Farben.

In der hier gegebenen Zusammenstellung der hauptsächlichsten und hervorragendsten Perioden im allmählichen Aufblühen der Industrie der Teerfarben sollte eine kurzgefaßte Entwicklungsgeschichte dieses, besonders für Deutschland so ungeheuer wichtigen Industriezweiges gegeben werden. Auf keinem anderen Gebiete chemischer Technik sind Praxis und Wissenschaft so innig miteinander verschmolzen, wie gerade in der Fabrikation der künstlichen Farbstoffe, und keine andere Industrie hat die chemische Wissenschaft in der Weise bereichert und gefördert, wie eben diese Industrie es konnte und ihrem Charakter nach mußte. Denn der Farbenchemiker kann und darf nicht als Empiriker arbeiten. Das Material, das er in Händen hat, ist genau studiert und in seinen Konstitutionen und Eigenschaften bekannt, seine Versuche und Reaktionen folgen demnach immer bestimmten wissenschaftlich begründeten Gesichtspunkten und erstreben theoretisch entwickelte Ziele, und nur in seltenen Fällen

sieht sich der Farbenchemiker Stoffen und Produkten in seiner Industrie gegenüber, über deren Chemismus er sich im unklaren ist.

Wenn auch die Teerfarbenindustrie ihre eigentliche Heimat jetzt in Deutschland besitzt und sich hier zu einem gewaltigen und in der Welt die überlegene Führung behauptenden Industriezweig entwickelt hat, so sollen doch die ausländischen Staaten, welche ebenfalls die Teerfarbenherstellung betrieben haben, nicht unerwähnt bleiben. Denn auch dem Auslande verdanken wir wertvolle Entdeckungen und Bereicherungen unserer Industrie, welche in vielen Fällen erst in Deutschland ihre richtige Ausgestaltung erhielten.

Daß England die ursprüngliche Heimat der Teerfarbenindustrie war, haben wir schon erwähnt. Neben Perkin sind von englischen Forschern Calvert und Lightfoot (Anilinschwarz), Nicholson (Phosphin, Fuchsin), Perkin Sohn und G. A. Perkin, Armstrong, Wynne (Azofarbstoffe) zu nennen. Die Deutschen Hofmann, Caro, Martius, O. N. Witt waren erstere bis 1856, letzter bis 1877 in England tätig.

Frankreich hatte bisher keine bedeutende Industrie organischer Farben, aber eine ganze Reihe wichtiger und wertvoller Beiträge für diese geliefert. Béchamp zeigte die Reduktion von Nitrobenzol mit Eisen zur Gewinnung von Anilin, Coupier verbesserte die Darstellung des Fuchsins. Roussin entdeckte das Naphthazarin; Prud'homme, Camille und Horace Koechlin, Roussin (Orange), Croissant, Bretonnière, Vidal (Schwefelfarbstoffe), de Lalande (Purpurin), Rosenstiehl (Nitroalizarin), Schuetzenberger, Lauth u. a. sind Namen von gewichtigem Klange im Schrifttum unserer Industrie.

In Österreich hat Kinzlberger die Gruppe der Azofarbstoffe bereichert, Scholl wichtige Untersuchungen über Küpenfarbstoffe veröffentlicht und Friedländer arbeitete über indigoide Farbstoffe.

Erheblichen Anteil an der Entwicklung der Teerfarbenindustrie hat die Schweiz. Gelegentlich der Landesversammlung 1914 gaben die Schweizer Fabriken eine Broschüre heraus, in der die im Lande gemachten Erfindungen zusammengestellt sind und die Namen der hervorragendsten Schweizer Forscher: Engi, Heumann, Kern, Mühler, Sandmeyer, Schmidt u. a. m. ihre Würdigung gefunden haben.

Der Weltkrieg hat in der Lage und Gestaltung der Teerfarbstoffindustrie in den verschiedenen Ländern gewaltige Änderungen hervorgebracht und manche Staaten, in denen diese Industrie bisher überhaupt noch nicht Fuß gefaßt hatte, suchen sie jetzt mit Unterstützung durch ihre Regierungen bei sich einzuführen, um sich von Deutschland unabhängig zu machen. Mit welchem Erfolg, das muß die Zeit lehren, einstweilen hat trotz allem Deutschland die Führung in der Hand behalten, soweit Güte und Zuverlässigkeit der Farbstoffe in Betracht kommen.

Der Steinkohlenteer, seine Gewinnung, Verarbeitung und die Darstellung der Zwischenprodukte[1].

a) Das Rohmaterial.

In der allgemeinen historischen Übersicht ist bereits berichtet worden, daß die Anfänge der Teerfarbstoffindustrie nicht in Deutschland, sondern in England und Frankreich wurzelten und es wurde betont, daß eine wirklich wissenschaftlich durchführbare und erfolgversprechende Forschung nach Stoffen und Verbindungen, welche für Färbezwecke dienen können, erst möglich wurde, nachdem nicht mehr nur die in geringen Mengen und nur zu bestimmten Zeiten zur Verfügung stehenden Pflanzenprodukte oder kostspielige Chemikalien, sondern ein in unbeschränkter Menge und jederzeit billig zu beschaffendes Rohmaterial erreichbar war. Dieses Material ist im Steinkohlenteer gegeben, der als Abfallprodukt bei der Gewinnung des Leuchtgases erhalten wird, und die Beleuchtung mittels Steinkohlengas war in England und auch in Frankreich sehr viel früher eingeführt, als es in Deutschland der Fall gewesen ist.

Seit alten Zeiten war bekannt, daß an manchen Stellen Gase aus dem Erdinnern entströmen, welche brennbar sind, und es waren auch solche Ausströmungen schon früher für Beleuchtungszwecke ausgenützt worden. Becher in München 1682 und Hales 1727 in England hatten die Zersetzung der Steinkohle bei der trockenen Destillation studiert und die Entwicklung eines brennbaren und leuchtenden Gases hierbei festgestellt; Clayton und Minkelers 1784 setzten diese Versuche fort, durch deren Resultate 1786 Lord Dundonald veranlaßt wurde, das bei dem Betrieb seiner Koksöfen in Culross Abbey sich entwickelnde Gas durch Kühlvorrichtungen gehen zu lassen und zu sammeln. Er trennte Gase und flüssige Destillationsprodukte und verwendete die ersteren, die er durch Leitungen innerhalb seiner industriellen Anlagen verteilte, zur Beleuchtung. Nachdem der schottische Ingenieur Murdoch die Anlagen für die Beleuchtung von Fabriken mit Steinkohlengas an verschiedenen Stellen eingeführt hatte, war es der Deutsche Winzler, der mit Hilfe des Schotten Clegg zunächst 1808 eine Straße, und später 1814 das ganze Kirchspiel St. Margarets in London mit Gasbeleuchtung im Freien und in den Häusern einrichtete. Clegg hatte bereits Apparate zum Reinigen des Gases mit Kalkmilch und die Gasuhr erfunden, und die beiden Techniker begründeten einen ordnungsmäßigen

---

[1] Bucherer. Lehrbuch der Farbenchemie einschließlich der Gewinnung und Verarbeitung des Teers sowie der Methoden der Darstellung der Vor- und Zwischenprodukte. Leipzig, Spamer 1921. — Chemie des Steinkohlenteers, Braunschweig, Vieweg.

fabrikatorischen Betrieb. Auch in Frankreich führte Winzler 1817 die Gasbeleuchtung ein. Erst 1827 kam diese auch in Deutschland in Aufnahme, zuerst in Berlin und Hannover, 1828 in Dresden und Frankfurt a. M., und zwar waren es englische Gesellschaften, welche die Anlagen schufen.

Für die Teerfarbenfabrikation bildet die Herstellung des Steinkohlenbeleuchtungsgases gewissermaßen die Mutterindustrie, und so erklärt es sich sehr leicht, daß in England und Frankreich, wo diese Mutterindustrie älter ist als in Deutschland, für die Entwicklung der Farbstoffabrikation anfänglich ein günstigerer Boden vorhanden war. Dies hat sich allerdings im Laufe der Zeit gründlich geändert. Die anfängliche Abhängigkeit der deutschen Teerfarbstoffindustrie von den englischen Gaswerken hat zwar noch lange bestanden, und es mußten große Mengen von Teerprodukten nach Deutschland eingeführt werden, um für die Bedürfnisse der Farbenindustrie neben der heimischen Teerproduktion in Verarbeitung genommen zu werden. Nachdem es aber die Leuchtgasbereitung nicht mehr allein ist, sondern auch die heimische Eisenindustrie aus ihren Hochöfen und Kokereianlagen den gewonnenen Teer für die industriellen Zwecke sammelt, ist die deutsche Farbenindustrie vom Auslande unabhängig geworden, und sie ist trotz ihrer gewaltigen Ausdehnung noch nicht einmal imstande, auch nur annähernd die ihr zur Verfügung stehenden Teerprodukte aufzunehmen und zu verarbeiten.

Die für die Gasfabrikation und Kokerei verwendeten Kohlen sind Steinkohlen. Sie werden in Deutschland im niederrheinisch-westfälischen Ruhrkohlenbecken, an der Saar und in Schlesien, ferner in Sachsen (im Plauenschen Grund, bei Zwickau und bei Chemnitz) und in Bayern (bei Stockheim) gefördert. Auch England, Belgien und Frankreich, in neuerer Zeit auch Australien, liefern Gaskohlen, zum Teil auch — besonders den norddeutschen Küstenstädten — in erheblichen Mengen nach Deutschland. Endlich kommt auch die Tschecho-Slowakei mit seinen im Pilsner und im Ostrauer Revier geförderten Gaskohlen in Betracht.

Die trockene Destillation der Steinkohle liefert Gas, ammoniakalisches Wasser, Teer und Koks. Das Mengenverhältnis dieser Produkte ist kein feststehendes, es hängt nicht nur ab von der Art der verwendeten Kohle, sondern auch von der Temperatur und der Dauer der Erhitzung, von der Größe der einzelnen Retortenfüllungen, und von dem in den Retorten herrschenden Druck. Fischer und Glund haben Steinkohle bei niedrigeren Temperaturen zwischen 350—500° C. verkokt und auf diesem Wege einen Tieftemperaturteer, den Urteer gewonnen, der in seiner Zusammensetzung von dem gewöhnlichen, bei 1000—1250° C. erhaltenen, erheblich abweicht. Benzol und seine Homologen entstehen nur in ganz geringen Mengen, wohl aber Benzine und Paraffine, also Erdolkohlenwasserstoffe, wie sie auch die Braunkohlen liefern. Da uns nur der Hochtemperatur-

teer interessiert, sehen wir von der Besprechung der anderen Destillationsprodukte vollständig ab.

Der Teer ist ein bräunlichschwarzes, öliges, von ausgeschiedener Kohle gefärbtes zähflüssiges Produkt, dessen Zusammensetzung eine außerordentlich vielseitige ist. Und diese Zusammensetzung wechselt nicht nur je nach dem Material, welches der Destillation unterworfen wird, sondern die Teere einer Kohlensorte können, je nach der Leitung der Destillation, eine verschiedene Zusammensetzung zeigen. Braunkohle, Holz und Torf sind reich an Wasserstoff und Sauerstoff, der Teer, den sie liefern, ist daher naturgemäß anders zusammengesetzt, als der der wasserstoffarmen, aber kohlenstoffreichen Steinkohle. Braunkohle liefert einen Teer, welcher vorwiegend Körper, die der sogenannten Fettreihe angehören, enthält, während der Steinkohlenteer die für die Farbenfabrikation nötigen sogenannten aromatischen Verbindungen uns darbietet. Weniger einheitlich und gleichmäßig ist die Zusammensetzung des Teers der Koksöfen, welcher nur dann für die Farbenindustrie von Wert ist, wenn er bei hoher Temperatur erzeugt wurde.

Aus 1000 kg Steinkohle werden bei der Gasfabrikation rund 50 kg Teer gewonnen. Sein spezifisches Gewicht ist 1,1—1,26.

Im Teer sind über 100 verschiedene Substanzen, welche mehr oder minder genau bekannt und nachweisbar sind, enthalten.

Um diese zu trennen und für die bestimmten Zwecke zu isolieren, wird der Teer wieder der Destillation unterworfen, wobei ein gasförmiges, ein wässeriges und ein öliges, in der Kälte mehr oder minder festes Destillat erhalten wird, während Pech als Rückstand in der Destillationsblase verbleibt. Für die Aufbereitung des Teers ist eine eigene Industrie, die der Teerdestillation, entstanden. Man unterwirft den Teer aus großen (z. B. 3 m weiten und 3 ½ m hohen) Blasen oder Kesseln (sogenannten Kofferkesseln) der fraktionierten Destillation, d. h. es werden die einzelnen Anteile, je nach der Temperatur, bei der sie überdestillieren, getrennt aufgefangen. Zuerst geht das etwa noch vom Vergasungsvorgang im Teer zurückgebliebene Wasser mit dem Vorlauf über bis ca. 110° C., dann folgen die Leichtöle bis 170° C., die Mittelöle bis 230° C., das Schweröl bis 270° C. und endlich das Anthrazenöl (Grünöl), welches so lange abgetrieben wird, als noch ein Destillat übergeht. Nach neueren technischen Fortschritten wird die Destillation unterstützt, indem man durch Absaugen in der Blase eine Luftverdünnung herstellt, oder durch Einleiten von überhitztem Dampf auf die abzutreibenden Destillate einen Druck ausübt. Dies geschieht besonders gegen Ende der Destillation, weil die Destillate dann nicht mehr flüssige, sondern bei normaler Temperatur feste Körper sind. Diese werden durch den heißen Dampf flüssig erhalten, was auch dadurch befördert wird, daß man die im Kühler liegenden Ablaufrohre nicht mehr kühlt, sondern mit heißem Wasser oder Dampf umgibt. Geschähe dies nicht, so würden

sich die Destillate im Ablaufrohr verdichten und dies verstopfen. Im Destillationskessel bleibt das Steinkohlenteerpech zurück, welches je nach seiner härteren oder weicheren Beschaffenheit für gewisse technische Zwecke (Dachpappen, Eisenlacke) Verwendung findet.

Die folgenden öligen und festen Destillationsprodukte allein haben für die Farbenfabrikation Wert; sie machen etwa 48 % des gesamten Destillates aus und haben unter anderen die folgenden Bestandteile, deren Menge, auf das Gewicht des Steinkohlenteers bezogen, angegeben ist: Benzol 0,6—0,8 %, Toluol 0,2—0,4 %, Xylol 0,1—0,2 %, Phenole 0,2—0,3 %, Kresole 0,5—0,8 %, Naphthalin 2—10 %, Anthrazen 0,2—0,4 %. Diese Verbindungen bilden in erster Linie das Rohmaterial für die Herstellung künstlicher organischer Farben.

Neben den angeführten Verbindungen enthält der Teer noch unter anderen Cyan, Stickstoff, Kohlensäure, Blausäure, Schwefelwasserstoff, Ammoniak, Methan, Äthan, Äthylen und andere Körper der Fettreihe, Phenanthren, Fluoren, Pyren, Chrysen; ferner Chinaldin, Anilin, Lutidin, Akridin, Karbazol usw.

Die bei der ersten Destillation erhaltenen Rohfraktionen werden sodann weiter verarbeitet und das gewonnene Material gereinigt. Die Benzole werden mit Schwefelsäure gewaschen und mit alkalischer Lösung sodann neutralisiert, Naphthalin und Anthrazen werden durch warmes und kaltes Pressen von den anhängenden Ölen befreit, eventuell auch der Sublimation unterworfen.

Nach dieser vorläufigen Reinigung werden die Leichtöle abermals der fraktionierten Destillation unterworfen, um Benzol, Toluol und Xylol in genügender Reinheit zu erhalten, was bei dem letzteren nicht immer leicht zu erreichen ist, weshalb man die Xylolgemische mit anderen beigemischten Stoffen der gleichen Fraktion als Solventnaphtha in den Handel bringt. Diese Flüssigkeit dient dann als Lösungsmittel für Kautschuk, Harze usw.

Die erneuerte Destillation des rohen Leichtöles wird nicht nach der Temperatur der einzelnen Fraktionen, sondern nach deren spezifischen Gewichten geleitet und man fängt auf bis 0,89 das Leichtbenzol, bis 0,95 das Schwerbenzol und darüber das Karbolöl mit etwa 1,00 spezifischem Gewicht. In der Blase bleibt ein Rückstand zurück, welcher Naphthalin enthält, man hört daher mit der Destillation auf, sobald eine in einem Probierrohr aufgefangene Probe, auf 16° C. abgekühlt, erstarrt und nicht mehr ausfließt; der Blasenrückstand wird dann dem Mittelöl hinzugefügt. Das Leichtbenzol wird nun in der Benzolwäscherei mit Natronlauge unter Rühren oder Lufteinblasen behandelt, um ihm die Phenole zu entziehen. Nach dem Trennen des Leichtöles von der Natronlauge wird es mit Schwefelsäure behandelt, endlich mit Wasser nachgewaschen und ist sodann fertig gewaschenes Rohbenzol, welches man in einem Kolonnenapparat der Destillation unterzieht. Es wird hierbei durch

eine ziemlich umständliche Bearbeitung, bei der ein wiederholtes Waschen der einzelnen Fraktionsprodukte stattfindet, das Reinbenzol von den verschiedenen Sorten Handelsbenzol I—IV und vom Toluol, Xylol und Cumol getrennt.

Das Schwerbenzol wird in ganz gleicher Weise wie das Leichtbenzol gewaschen, mit Säure und Lauge behandelt und fraktioniert.

Die bei der Benzolwäscherei abfallende Schwefelsäure enthält die Pyridinbasen, und heißt deswegen auch Pyridinschwefelsäure. Durch ein ziemlich verwickeltes Verfahren werden die Basen aus der Säure und von einigen anderen Verunreinigungen abgeschieden, um später zur Reinigung des Anthrazens Verwendung zu finden oder als Denaturierungsmittel für Spiritus zu dienen.

Das Mittelöl bildet das Hauptausgangsmaterial für die Gewinnung des Naphthalins und des Phenols und seiner homologen Körper. Das Öl wird zunächst noch einmal destilliert, wobei die leichter siedenden Anteile dem Leichtöl, die am schwersten übergehenden dem Schweröl bei der Verarbeitung zugegeben werden. Das so abgeschiedene Mittelöl wird zur Kristallisation in große Kästen gebracht, welche in eigenen Kristallisierhäusern aufgestellt sind. Meist findet keine künstliche Abkühlung statt, die Dauer der Kristallisation richtet sich also nach der Lufttemperatur. Die sich abscheidenden losen Kristallmassen sind das Naphthalin. Das ablaufende Öl wird auf Phenol und Kresol verarbeitet, indem man es der fraktionierten Destillation unterwirft und die höher siedenden Anteile mit Natronlauge behandelt. Aus den Laugenverbindungen werden Phenol und Kresol ausgefällt, indem die Lauge mit Mineral- (meist Schwefelsäure) oder Kohlensäure abgesättigt wird; die auf diese Weise erhaltenen Rohphenole und Kresole werden durch Destillation und Kristallisation gereinigt und getrennt.

Das Schweröl ist bei normaler Temperatur eine dickflüssige Masse, welche reichlich mit kristallinischen Ausscheidungen durchsetzt ist. Diese Ausscheidungen sind im wesentlichen wiederum Naphthalin, daneben etwas Acenaphthen und einige andere Körper. Durch Abtropfenlassen, Pressen usw. wird das Naphthalin vom Öl getrennt und mit dem aus dem Mittelöl gewonnenen vereinigt. Das abgelaufene Öl ist besonders reich an Karbolsäure, weshalb es zur Verarbeitung auf Desinfektionsmittel besonders geeignet ist.

Die Reinigung des Naphthalins, seine Trennung von den Resten des anhaftenden Öles geschieht durch hydraulische Pressen und auch durch Zentrifugen, die letzten Ölreste werden durch Warmpressen entfernt. Das so erhaltene Naphthalin hat schon einen ziemlich hohen Schmelzpunkt, es enthält aber immer noch Verunreinigungen, welche durch Waschen des geschmolzenen Naphthalins in Schwefelsäure bei 100° C., Neutralwaschen mit Lauge und reinem Wasser und endlich abermalige Destillation fortgebracht werden. Das aus der Retorte übergehende Naphthalin kann entweder flüssig in Formen

aufgefangen werden und gibt erstarrt dann große Kuchen; oder man leitet die Naphthalindämpfe in große Kammern, in denen sie sich als Sublimat niederschlagen.

An Naphthalin werden in Deutschland jährlich mehr als 10000 Tonnen gewonnen. Die Farbentechnik bedient sich seiner als Grundmaterial für die Azofarbstoffe und für die Phthalsäure, dem Ausgangsprodukt der Naphthalinfarbstoffe.

Anthrazen wird aus dem Anthrazenöl in Form einer grünen, fettartigen Masse abgeschieden und man entfernt zunächst den größten Teil des anhaftenden Öles durch Abpressen. Die so gewonnene Masse enthält etwa 10—12 % Anthrazen und wird nun abermals in geheizten Pressen behandelt, wobei ein bis 30 %iges Produkt gewonnen wird. Nach einem anderen Verfahren läßt man das Anthrazenöl erkalten, oder kühlt es auch auf künstliche Weise ab, wobei das Anthrazen auskristallisiert und mit der Flüssigkeit durch Filterpressen gedrückt wird. In der Presse bleibt sodann das Anthrazen zurück. Statt der Filterpressen werden auch Nutschen oder Zentrifugen angewendet, abgesehen von den in einfacher eingerichteten Fabriken üblichen Spitzbeuteln. Das auf diese verschiedenen Weisen gewonnene Preßgut stellt das Rohanthrazen des Handels dar und enthält 30—40 % reines Anthrazen. Das abgelaufene Anthrazenöl wird gewöhnlich abermals der Destillation unterworfen, um noch darin enthaltenes Anthrazen abzuscheiden.

In vielen Fällen geht das wie geschildert gewonnene 40 %ige Rohanthrazen in die Farbenfabriken, um dort noch weiter gereinigt zu werden, oder es findet eine Reinigung und weitere Anreicherung auch noch in den Teerdestillationen statt. Mit dieser Aufarbeitung ist dann gleichzeitig die möglichst vollkommene Trennung des Anthrazens von dem es in großen Mengen begleitenden Karbazol und Phenanthren verbunden, was in der Weise geschieht, daß man das 40 %ige Preßgut in den vorher bei der Destillation gewonnenen Pyridinbasen auflöst. Diese flüssigen Basen haben die Eigenschaft, jene beiden Körper in großer Menge leicht zu lösen, während das Anthrazen ziemlich schwer darin löslich ist. Auf diese Weise erhält man ein 80 %iges Anthrazen, welches zunächst sich als Kristallbrei in der Nutsche abscheidet. Dieser Brei wird dann in einen geheizten Trockenapparat gebracht, wo die letzten Reste des anhaftenden Pyridins verjagt werden. Das so gewonnene Anthrazen ist ein zartes deutlich kristallinisches grünes Pulver.

Von den Teerprodukten, wie wir sie hier angeführt haben, ist nur ein sehr geringer Anteil so, wie sie gewonnen werden, unmittelbar für die Farbenfabrikation brauchbar. Der größere Teil muß erst durch anderweitige chemische Behandlung in Verbindungen übergeführt werden, welche für die Reaktionen, die zur Gewinnung von Farbstoffen vorgenommen werden, geeignet sind. Diese Produkte werden allgemein als Zwischenprodukte bezeichnet und ihre

Darstellung wird zum Teil in den Teerdestillationen, zum Teil aber auch in den Farbenfabriken selbst vorgenommen.

Manche Teerprodukte werden auch anderweitig in der Technik und im praktischen Leben verwendet. Das Benzol und seine Homologen z. B. dienen als Reinigungsmittel, für Heizzwecke und als Lösungsmittel in manchen Industrien, mit Benzol kann man auch die schwachleuchtenden Gase „karburieren", um sie mit Kohlenstoff anzureichern und dadurch ihre Leuchtkraft zu erhöhen. Das Phenol — die Karbolsäure — ist ein allgemein verwendetes Desinfektionsmittel. Aus ihm stellt man ferner einerseits die Salizylsäure her, welche als Farbstoffbestandteil, als Desinfektionsmittel und als Heilmittel dient; anderseits gewinnt man auch die Pikrinsäure, welche neben ihren färbenden Eigenschaften auch als Bestandteil von Sprengstoffen (Melinit, Lyddit) dient, daraus.

Die Kresole übertreffen die Phenole an desinfizierender Wirkung und werden zu entsprechenden Präparaten (Kreolin, Solutol, Lysol usw.) verarbeitet. Naphthalin dient zu Karburierungszwecken (Albokarbonbeleuchtung), als Mottenpulver und zur Rußfabrikation. Mit dem Pyridin wird der Spiritus denaturiert, es dient auch als Lösungsmittel.

b) Die Zwischenprodukte[1].

Die Fabrikation der Zwischenprodukte beruht auf zum Teil sehr verwickelten und schwierigen Umsetzungen, für deren Verständnis eine umfassende Kenntnis der chemischen Reaktionen die Voraussetzung ist. Wenngleich demnach dieser Teil der Farbenfabrikation nicht eigentlich in den Rahmen dieses Buches gehört, so sei doch mit einigen Worten, die nur einen kurzen Überblick bieten sollen, auf diesen Gegenstand hier eingegangen, um einen ungefähren Hinweis über den Weg zu gewähren, welcher eingeschlagen wird, um von den einzelnen Körpern, die wir als das aus dem Teer gewonnene Rohmaterial kennen gelernt haben, über die Zwischenprodukte zu den Endprodukten, den Farbstoffen zu gelangen. Es sei dabei gleich erwähnt, daß die hier in Betracht kommenden Reaktionen nicht nur für die Rohstoffe, sondern oft auch für die Umsetzungen der Farbstoffe selbst, um von diesen zu anderen Farbprodukten zu gelangen, Anwendung finden.

Die hauptsächlichsten chemischen Behandlungen, mittels der die wichtigeren Zwischenprodukte für die Farbenfabrikation gewonnen werden, sind: das Nitrieren, das Sulfurieren und das Amidieren.

Das Nitrieren wird meist so ausgeführt, daß der betreffende Körper mit einem Gemisch von konzentrierter Schwefelsäure und Salpetersäure behandelt wird; zuweilen wird auch Kali- oder

[1] Lange. Die Zwischenprodukte der Teerfabrikation. Leipzig, Spamer 1921. — Nietzki. Organische Farbstoffe. Berlin, Springer.

Natronsalpeter der Schwefelsäure beigemischt. Die Wirkung des Nitrierprozesses besteht darin, daß eine oder mehrere Nitrogruppen, d. i. der Salpetersäurerest NO_2, unter Bildung von Wasser an die Stelle von auswechselbarem Wasserstoff der zu nitrierenden Verbindung treten, z. B.

$$C_6H_6 + HNO_3 = C_6H_5 - NO_2 + H_2O.$$

Die Schwefelsäure wirkt als wasserentziehender Hilfsstoff, in die neue Verbindung tritt sie nicht mit ein. Die äußeren Umstände, unter denen der Nitrierungsvorgang vorgenommen wird, sind sehr verschiedenartig und richten sich je nach der Leichtigkeit oder Schwierigkeit bei den verschiedenen Körpern, unter denen der Nitrierungsprozeß eingeleitet und durchgeführt werden kann. Bei gewissen Körpern genügt es, Salpetersäure allein — ohne Schwefelsäurezusatz — in Anwendung zu bringen. Wichtig ist auch das Einhalten der richtigen Temperatur, welche die normale sein kann, oft aber eine erhöhte sein muß, anderseits aber in manchen Fällen auch bis zum Gefrierpunkt (0^0 C.) herabgemindert werden muß. Auch die Konstitution der Verbindungen, die Stellung der durch die Nitrierung zu substituierenden Hydroxylgruppen ist von Bedeutung.

Wenn mehrere Nitrogruppen in eine Verbindung eingeführt werden sollen, so ist es oft vorteilhafter, erst den betreffenden Körper zu sulfurieren und die auf diese Weise gewonnene Sulfosäure mit konzentrierter Salpetersäure zu behandeln, wobei dann die NO_2-Gruppen gegen HSO_3-Gruppen ausgewechselt werden.

Die Sulfurierung besteht in dem Ersatz eines Wasserstoffatoms durch die Gruppe HSO_3. Die Schwefelsäure H_2SO_4 zerlegt sich in die Gruppe $HSO_3 + HO$, letztere nimmt das ersetzte Wasserstoffatom auf und bildet H_2O = Wasser. Auch bei diesem Vorgange sind die äußerlichen Bedingungen sehr verschiedenartige. Es kann schwächere und stärkere, unter Umständen sogar rauchende Schwefelsäure verwendet werden, und ebenso ist die Temperatur von größter Bedeutung für die Schnelligkeit in der Abwicklung des Verlaufes, aber auch für die Art der entstehenden Sulfoverbindung, d. h. für die Stellung, welche die Sulfogruppe in der Verbindung einnimmt. Durch weitere Sulfurierung können mehrere H-Atome durch die Sulfogruppe substituiert werden.

Die Sulfosäure kann man durch Behandeln mit Ätznatron in die Hydroxylverbindung überführen. Es ist dies ein Weg, um eine Hydroxylgruppe in eine organische Verbindung einzuführen. Den Vorgang des Sulfurierens und Hydroxylierens erklären die folgenden Formeln:

$$\underset{\text{Benzol}}{C_6H_5 - H} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4} = \underset{\text{Benzolsulfosäure}}{C_6H_5 - HSO_3} + H_2O$$

$$C_6H_5 - HSO_3 + 2\,NaOH = \underset{\text{Phenol.}}{C_6H_5 - OH} + Na_2SO_3 + H_2O$$

Das Phenol hat einen säureähnlichen Charakter. Löst man es in

Natron- oder Kalilauge auf, so entsteht Natrium- bezw. Kaliumphenylat, $C_5H_6 — ONa$, und ebenso lassen sich Bleiphenylat und ähnliche Verbindungen gewinnen. Läßt man auf Phenol Zinkstaub bei erhöhter Temperatur einwirken, so entsteht wieder durch Reduktion das Benzol:

$$C_6H_5 — OH + Zn = C_6H_6 + ZnO.$$

Man gelangt durch die Reduktion der Nitrokörper zu Amidokörpern, welche sich durch Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustande bilden. Die NO_2-Gruppe wird dabei zerlegt, indem der Sauerstoff mit Wasserstoff zu Wasser zusammentritt und an die Stelle des Sauerstoffs zwei Wasserstoffatome mit dem Stickstoff zu der Amidogruppe NH_2 zusammentreten; z. B.:

$$\underset{\text{Nitrobenzol}}{C_6H_5 — NO_2} + 6\,H = \underset{\substack{\text{Amidobenzol} \\ (= \text{Anilin}).}}{C_6H_5 — NH_2} + 2\,H_2O$$

Als Reduktionsmittel wird vorwiegend fein zerteiltes Eisen (Eisenfeilspäne), auch Zink oder Zinn, und Salzsäure oder Essigsäure verwendet. Bei der Bildung des Metallsalzes entbindet sich der Wasserstoff, welcher den Reduktionsvorgang bewirkt. Je nachdem die Reduktion in saurer, neutraler oder alkalischer Lösung vor sich geht, sind die entstehenden Verbindungen verschieden. Man hat auch elektrolytische Verfahren zur Reduktion der Nitroverbindungen zu Amidoverbindungen mit Erfolg angewendet.

Die direkte Amidierung erfolgt durch Einwirkung von Ammoniak auf die hydroxylierte Verbindung. Diese Einwirkung geht nicht immer leicht vor sich, so daß zuweilen vielseitig zusammengesetzte Ammoniakverbindungen, z. B. Ammoniumsulfit, verwendet werden müssen. Von den übrigen Umsetzungen, welche zur Gewinnung von Abkömmlingen der Teerprodukte und von ihnen abgeleiteten Verbindungen noch in der Technik angewandt werden, erwähnen wir zur kurzen Kenntnisnahme noch die folgenden:

Das Verschmelzen mit Natrium- oder Kaliumhydrat, auch mit einem Gemische beider, das wir schon erwähnten.

Durch das Umkochen in Wasser werden Amidoverbindungen in Hydroxylverbindungen übergeführt, die Gruppe NH_2 durch OH ersetzt. Die Abspaltung des Ammoniaks geschieht durch Kochen bei gewöhnlichem oder auch bei erhöhtem Druck, auch unter Zuhilfenahme von Säuren (besonders schwefliger Säure) und Alkalien, oder durch das Diazotieren.

Chlor, Brom oder Jod können ferner in die Verbindungen eingeführt werden, um entweder wieder durch andere Gruppen ersetzt zu werden, oder aber es ist die Einführung der Halogene Selbstzweck.

Oxydation wird durch Permanganate, Persulfate und den elektrischen Strom bewirkt, sowie durch Braunstein und durch Kaliumbichromat, endlich besonders auch durch Chlor.

Wir beschränken uns auf diese kurzen Hinweise über die Herstellung und Bearbeitung der Zwischenprodukte aus den aus dem Teer isolierten reinen Verbindungen; ihrer chemischen Konstitution nach sind die wichtigsten Zwischenprodukte also: Nitrokörper, Sulfosäuren, Amine, Phenole und andere Benzol- und Naphthalinderivate, von denen einige fertig im Teer vorhanden sind, die meisten aber erst durch Umsetzung aus einfacheren Verbindungen gewonnen werden müssen.

c) Die Farbstoffe[1].

Die chemische Konstitution und deren Beziehung zum Färbevermögen. Einteilung der Farbstoffe.

Die Teerfarbstoffe werden in Form von Pulver oder auch als Kristalle, in selteneren Fällen als plastische wässerige Suspension: in Teig in den Handel gebracht. In letzterem Falle sind sie nicht wasserlöslich, sonst sind sie fast durchweg in heißem Wasser löslich. Die äußere Färbung, in der die festen pulverigen und kristallisierten Farben erscheinen, ist von der Färbung, welche die Lösung zeigt, oft gänzlich verschieden.

Die Frage, wie einerseits die Färbung dieser Verbindungen und anderseits ihr Färbevermögen zu erklären sei, hat seit langem Veranlassung zu eingehenden Untersuchungen gegeben. Naturgemäß ist es zunächst die Frage nach der chemischen Konstitution, welche man aufzuhellen gesucht hat; und wenn auch auf Grund der durch das Studium dieser Farbstoffverbindungen entstandenen Theorien nach der chemischen Seite in weitem Umfange Klarheit geschaffen werden konnte, so ist es doch nicht gelungen, die physikalischen Erscheinungen und Tatsachen überall mit Bestimmtheit aufzuklären, d. h. die Beziehungen, welche zwischen der Färbung einer organischen Verbindung und ihrer Konstitution bestehen, klarzulegen. Daß solche Beziehungen aber bestehen, unterliegt wohl keinem Zweifel[2].

Die Farbstoffe gehören alle der aromatischen Reihe der organischen Verbindungen an; sie lassen sich in ihrer Konstitution auf die Grundverbindungen dieser Reihe, das Benzol, C_6H_6, zurückführen. Nach der allgemein angenommenen Theorie ist das Benzol, in dem der vierwertige Kohlenstoff mit dem einwertigen Wasserstoff verbunden ist, in Form einer geschlossenen Kette, deren letztes Glied wieder an das erste gebunden ist, konstituiert, so daß also ein Ring entsteht; man spricht nach der von Kekulé aufgestellten Theorie daher von dem Benzolring oder Benzolkern, den man sich nach der folgenden Formel konstituiert denkt:

---

[1] Gustav Schultz. Chemie des Steinkohlenteers. Band II. Die Farbstoffe. Braunschweig, Vieweg.

[2] Ley. Die Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution bei organischen Verbindungen. Leipzig, Hirzel.

```
             H
             |
             C
           //  \\
   H—C            C—H
      ||            |
   H—C            C—H
       \\        //
             C
             |
             H
```

Mit je einem Kohlenstoffatom ist ein Wasserstoffatom verbunden und zwischen den Kohlenstoffatomen bestehen zum Teil doppelte Bindungen. Durch chemische Einwirkungen können die einzelnen Wasserstoffatome durch andere Atome oder Atomgruppen ersetzt werden, die doppelten Bindungen können in einfache gelöst und an jedes Kohlenstoffatom also noch je ein einwertiges Atom angeschoben werden. Innerhalb der dem Benzolwasserstoff substituierten Atomgruppen können des weiteren Substitutionen erfolgen usw. Substitutionen des ursprünglichen Benzolwasserstoffes können an einem, an mehreren oder an allen diesen Wasserstoffatomen erfolgen, mehrere Benzolkerne können aneinander gekettet werden — kurz: die Möglichkeit, Verbindungen, die vom Benzolkern abgeleitet sind, herzustellen, ist eine unbeschränkte. Der größte Teil dieser organischen Verbindungen ist ungefärbt, aber zahlreiche Verbindungen, welche sich in ihrer prozentischen Zusammensetzung oft wenig oder gar nicht von ungefärbten Verbindungen unterscheiden, zeigen eine lebhafte und eigentümliche Färbung. Da es, wie erwähnt, die Zusammensetzung an sich nicht ist, welche diese Farbenerscheinung bewirkt, so ist man zu dem Schlusse genötigt, daß es die Art der Lagerung der einzelnen Atome innerhalb der Verbindung, deren Konstitution oder Struktur ist, welche die Färbung bedingt.

Nachdem es gelungen ist, Farbstoffe auf synthetischem Wege herzustellen, war die Möglichkeit gegeben, den Ursachen der Färbung nachzuforschen, und man hat nachgewiesen, daß es bestimmte Klassen chemischer Verbindungen sind, deren charakteristische Eigenschaft die Färbung ist, und daß anderseits wieder in diesen Verbindungen ganz bestimmte Elementgruppen bestehen, deren Vorkommen von den Farbenerscheinungen unzertrennlich ist. Beim Studium solcher Elementgruppen hat man erkannt, daß sie ungesättigte Verbindungen darstellen und ihnen allen ist die Eigenschaft gemeinsam, daß sie Wasserstoff aufzunehmen vermögen und damit ihr Färbevermögen verlieren. Dies wird durch die Erscheinung bestätigt, daß alle Farbstoffe und überhaupt alle gefärbten Kohlenstoffverbindungen durch die Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustande entfärbt werden. Die durch Wasserstoffaufnahme

aus den Farbstoffen erhaltenen Verbindungen nennt man Leukokörper, sie enthalten meist zwei Wasserstoffatome mehr als der Farbstoff, und wenn man sie der Oxydation unterwirft, so gehen sie wieder in den Farbstoff über.

Von großer Wichtigkeit für die Synthese der Farbstoffe sind eine Reihe von Forschungen, welche sich mit den Beziehungen beschäftigen, welche zwischen der Konstitution der chemischen Verbindungen und ihrer Färbung bestehen. Es waren zuerst Gräbe und Liebermann, welche beobachteten, daß gefärbte Körper farblos werden, wenn ihnen Wasserstoff angelagert wird, den sie direkt aufnehmen. Nur bei Nitro- und Nitrosoverbindungen wird Sauerstoff durch Wasserstoff ersetzt. So entspricht dem Indigoblau $C_{16}H_{10}N_2O_2$ das Indigoweiß $C_{16}H_{12}N_2O_2$. Otto N. Witt hat die Ursachen der Färbung und des Färbevermögens auf Grund früherer und eigener Forschungen in die folgenden Sätze zusammengefaßt:

1. Die Farbtsoffnatur aromatischer Körper ist bedingt durch die gleichzeitige Anwesenheit einer farbegebenden und einer salzbildenden Gruppe. Die erstere wird als Chromophor bezeichnet. Ein Körper, der ein Chromophor enthält, braucht dadurch aber noch nicht gefärbt zu sein, sondern ist im Gegenteil oft farblos. Er wird als Chromogen bezeichnet und erst durch den Eintritt der salzbildenden Gruppe wird das Chromogen zum Farbstoff. Diese salzbildende Gruppe heißt Auxochrom.

2. Das Chromophor äußert seinen Farbstoff erzeugenden Einfluß mehr in den salzartigen Verbindungen der Farbstoffe, als wenn diese sich in freiem Zustande befinden.

3. Von zwei im übrigen gleich konstituierten Farbstoffen ist derjenige der bessere, dessen Salze beständiger sind.

Chromophore Gruppen sind unter anderen: die Azogruppe — N = N —, die Karboxylgruppe — CO —, die Azingruppe = N — N =, ferner C = O, C = S, C = N —, = C = C =, = C = NH, = C — NO.

Tritt ein solches Chromophor in eine aromatische Verbindung ein, so entsteht eine gefärbte Verbindung, welche als Chromogen bezeichnet wird; z. B. $C_6H_5 — N = N — C_6H_5$. Diese ist aber noch kein Farbstoff, ein solcher entsteht erst durch den weiteren Eintritt von Atomgruppen, welche dem Körper die Eigenschaft einer Säure oder Base, d. h. also die Fähigkeit, Salze zu bilden, verleihen. Solche Gruppen sind besonders die Hydroxylgruppe OH, die Amidogruppe NH_2 und andere, sie werden als auxochrome Gruppen bezeichnet.

Zur Entstehung eines Farbstoffes bedarf es also einer ungesättigten aromatischen Verbindung — eines aromatischen Radikals, wie der wissenschaftliche Ausdruck lautet — das mit einer Chromophorgruppe zusammentritt und so ein Chromogen bildet. Zu dieser Verbindung müssen dann noch eine oder mehrere auxochrome

Gruppen treten, wobei das Vorhandensein einer Karboxyl- oder Sulfogruppe von besonderer Bedeutung ist. — — —

Das charakteristische Moment für einen Teerfarbstoff ist nicht, daß er eine gefärbte Verbindung darstellt, sondern daß er geeignet ist, seine Färbung ohne oder durch Vermittlung eines chemischen Vorganges auf andere organische oder anorganische Körper möglichst dauerhaft zu übertragen. Es ist dabei selbstverständlich nicht nötig, daß ein Farbstoff allen Körpern und Stoffen gegenüber in färbender Weise wirken muß. Prof. Dr. H. Ley hat 1911 bei Hirzel in Leipzig eine Schrift erscheinen lassen: „Über die Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution bei organischen Verbindungen", in der er als weiteres Moment den Valenzbegriff in der neuen elektro-atomistischen Deutung in dieses Forschungsgebiet einführt[1].

Die systematische Einteilung der Teerfarbstoffe, und der organischen Farbstoffe überhaupt, hat mancherlei Schwierigkeiten, die allerdings mit der fortschreitenden chemischen Erkenntnis dieser Verbindungen immer mehr schwinden, so daß die Klasse der Farbstoffe von unbekannter Konstitution eine immer kleinere wird. Wir haben bereits kurz die Unterscheidung der Farbstoffe nach der Art ihres Färbevermögens, d. h. der praktischen Betätigung ihrer Färbeeigenschaften, kennen gelernt und wollen hier nur noch kurz eine der mannigfachen Einteilungen anführen, welche auf Grund der chemischen Konstitution aufgestellt worden sind, wobei man nicht die Kohlenwasserstoffe, von denen sich die Farbstoffe ableiten, zugrunde gelegt hat, sondern vielmehr von den Chromophoren und Chromogenen, die sie enthalten, ausgegangen ist.

1. Nitrokörper.

Aromatische Amine und Phenole enthalten eine oder mehrere Nitrogruppen und haben die Eigenschaft, beim Erhitzen unter Verpuffen zu verbrennen. Die Nitrogruppe ist das Chromophor.

Ihre Anzahl ist eine sehr große: alle sind Säurefarbstoffe. Als Vertreter seien genannt: das Trinitrophenol = Pikrinsäure, $C_6H_2(NO_2)_3OH$. Sie entsteht durch Einwirkung von Salpetersäure auf Phenol und andere organische Körper, z. B. Indigo, Aloe. In reinem Zustande bildet sie hellgelbe Blättchen, die leicht in Alkohol löslich sind, ebenso in Äther und Benzol, in kaltem Wasser ist sie schwer löslich. Sie färbt Wolle und Seide gelb, aber nicht sehr echt. Außer zum Färben dient sie auch als Sprengstoff (als Melinit, Lyddit). Martiusgelb, das Natriumsalz des Dinitronaphthols, $C_{10}H_5ONa(NO_2)_2$, stellt helle Nadeln dar, und kommt meistens als Natronsalz, seltener als Kalksalz in den Handel. Es gibt in der Seiden- und Wollfärberei goldgelbe Töne, dient auch zum Färben von Spritlacken und ferner von Nahrungsmitteln (Nudeln), wenn es auch, seiner Giftigkeit wegen, hierzu eigentlich nicht recht geeignet ist. Naph-

[1] Ferner Georgievicz. Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution.

tholgelb S ist das Kaliumsalz der Sulfosäure des Dinitronaphthols und liefert besonders echte Färbungen.

Läßt man salpetrige Säure auf Phenole einwirken, so entstehen Nitrosophenole, welche ebenfalls Farbstoffe liefern, aus denen besonders echte Metallacke gewonnen werden (Solidgrün, Naphtholgrün).

Aus der kleineren Gruppe der Nitrosofarbstoffe hat eigentlich nur das Naphtholgrün eine gewisse Bedeutung für die Farblackherstellung.

2. Azofarbstoffe.

Diese bilden eine sehr große und von den anderen scharf unterschiedene Gruppe von Farbstoffverbindungen, für welche als Chromophor die Azogruppe — N = N — charakteristisch ist, welche einmal: als Monazoverbindung, oder mehrfach: Polyazoverbindungen, vorhanden sein kann, und immer zwei Benzolkerne oder andere aromatische Kohlenwasserstoffe miteinander verbindet. Die Azofarbstoffe lassen sich leicht aus Phenolen (Azoxyfarbstoffe) oder Aminen (Amidoazofarbstoffe) in Wechselwirkung mit Chloriden von Diazoverbindungen herstellen; sie sind nur dann in Wasser löslich, wenn sie Sulfo- oder Karboxylgruppen enthalten. So zahlreich die Glieder dieser Gruppe sind, so vielseitig sind die Färbungen, welche sie liefern. Die einfacheren Verbindungen sind gelb gefärbt, durch Anreicherung der Gruppen im Molekül entstehen rote, blaue, braune, schwarze Färbungen, grüne kennt man nur ganz vereinzelt. In gleicher Weise ist die Anwendungsfähigkeit eine sehr ausgedehnte und bewährt sich bei tierischer wie bei pflanzlicher Faser, Leder, Holz, Papier, Stroh, Jute, als Farblack usw. Ihrer chemischen Natur nach unterscheidet man: Basische Azofarbstoffe (Anilingelb, Chrysoïdin, ferner die Höchster Janusfarben), sodann einfache saure Azofarbstoffe (Echtgelb, Orange, Tropaeolin, Metanilgelb, Citronin, Indischgelb, Methylorange, Azoflavin). Durch anderweitige Kombination hergestellt, gehören hierher auch noch die Ponceau, Scharlach, Echtrot, Bordeaux, Azofuchsin. Entwicklungs-Azofarbstoffe bestehen aus nicht sulfurierten Verbindungen, die in Wasser unlöslich sind, sie müssen daher auf der zu färbenden Grundlage erst entwickelt werden. Als außerordentlich wichtiger Farbstoff ist hier das Nitranilinrot zu nennen, welches also nicht als fertige Farbe, sondern in seinen beiden Bestandteilen: das Nitranilin und das Beta-Naphthol, in den Handel gebracht wird. Bei Verwendung muß dann das Nitranilin erst mit salpetrigsaurem Natrium „diazotiert" (Azophorrot) und dann „gekuppelt" werden. Hierauf wird später noch eingegangen werden. Zu erwähnen ist noch das Nitrosaminrot. Gelbe beizenfärbende Azofarbstoffe sind Anthrazengelb, Alizaringelb, Flavazol, Diamantgelb. Disazo-, Trisazo-, Tetrazofarbstoffe sind Säurefarbstoffe mit roten bis schwarzen Tönen: Biebricher Scharlach, Croceinscharlach, Baumwollscharlach,

Naphtholschwarz, Brillantschwarz, Naphthylaminschwarz, Jetschwarz, Sulfonschwarz, Wollschwarz, Kongorot, Bismarckbraun.

3. Hydrazon- und Pyrazolonfarbstoffe.

Sie sind den Azofarbstoffen verwandt, deren einzig wichtiger Repräsentant das Tartrazin ist.

4. Azomethine und Stilbenfarbstoffe

sind nur von theoretischem Interesse, praktisch wichtig ist nur das Mikadogelb.

5. Oxychinone und Chinonoxyme.

Diese Klasse ist wiederum von großer Bedeutung, ihre Glieder geben mit Metalloxyden schön gefärbte und gut haftende Lacke. Es gehört hierher das Alizarin, dessen natürliches Vorkommen in der Krappwurzel wir bereits besprochen haben. Es gibt verschiedene Wege, das Alizarin synthetisch zu gewinnen, technisch wird der des Umschmelzens von Anthrachinonsulfosäure mit Kalihydrat am meisten angewendet. Alizarin kommt in Pastenform (Teig) mit 20 % Trockengehalt in den Handel, und, wie schon erwähnt, hat das künstliche Produkt das aus der Krappwurzel gewonnene so gut wie ganz verdrängt. Färbungen mit Alizarin zeichnen sich durch große Beständigkeit gegen Seife, Chlorkalk, Licht und Luft aus. Die Färbungen sind hauptsächlich rot, aber auch blau, grün, braun. Abkömmlinge des Alizarins sind Purpurin, Flavopurpurin, Alizarinbordeaux. Als wichtiger Farbstoff sei noch das Naphtholgrün genannt.

6. Diphenyl- und Triphenylmethanfarbstoffe.

Die in diese Gruppe gehörigen Farbstoffe sind ebenfalls von der größten Bedeutung, sie spielen in der Entwicklung der Teerfarbstoffindustrie eine hervorragende Rolle. Als hierher gehörig nennen wir: das Auramin, Malachitgrün, Säuregrün S, Patentblau, Methylviolett, dann besonders das Salz der Rosanilinbase: das Fuchsin, jener Farbstoff, welcher den lebhaftesten Anstoß zu der Gründung der Teerfarbenindustrie gegeben hat. Es seien noch Anilinblau, Aldehydgrün, Malachitgrün, Säuregrün S, Aurin, Rosolsäure, Phenolphthaleïn, Fluoreszeïn, Eosin, Rhodamin, Galleïn und Coeruleïn als bekanntere Farbstoffe angeführt.

7. Chinonimidfarbstoffe.

Toluylenblau, Methylenblau, Methylengrün, Naphtholblau, die Safranine, das Mauveïn, der erste technisch dargestellte Farbstoff (Perkins Violett), die Induline.

8. Pyridin-, Chinolin- und Acridin-Farbstoffe.

Cyanine, Chinolingelb und Chinolinrot, Flaveosin, Acridingelb, Benzoflavin.

9. Thiazolfarbstoffe.

Thioflavine, Primulin.

10. Xanthenfarbstoffe.

Unter diese zählen die Rosamine, Rhodamine, Phthaleïn, Eosin, Erythrosin, Phloxin, Rose bengale, Galleïn, Coeruleïn, zum großen Teil Farbstoffe, welche ganz besonders lebhafte und feurige Pigmentfarben liefern, die aber leider meist ziemlich unbeständig sind.

11. Anthracenfarbstoffe.

Auch hierher zählen die Alizarinfarbstoffe Alizarinblau, Purpurin, Iso- und Flavopurpurin, Alizarinbordeaux, Alizaringrün, Alizarincyanin, Anthracenblau, endlich Indanthren. Die von letzterem abgeleiteten Indanthrenfarbstoffe haben in der Textilfärberei in jüngster Zeit eine ganz erhebliche Bedeutung gewonnen, denn sie geben nicht nur eine sehr große Auswahl aller Farbentöne: blau, gelb, grün, violett, rot (Algolrot), Marron, oliv, braun, grau, sondern alle diese Färbungen zeichnen sich durch ganz außerordentliche Widerstandsfähigkeit aus, wie sie in diesem Grade nur bei den allerbeständigsten bisher bekannten organischen Farbstoffen beobachtet worden ist. Für die Farblackfabrikation hat man die Indanthrenfarbstoffe mit ganz befriedigendem Erfolg rein bisher noch nicht verwendbar machen können.

12. Azin- und Oxazinfarbstoffe.

Zu ersteren gehören Flavindulin und die Safranine, zu letzteren Neublau, Nilblau.

13. Thiazinfarbstoffe.

Methylenblau.

14. Oxyketone, Xanthone, Flavone, Cumarine, Indone.

Unter diese Gruppen fallen unter anderen sehr viele der Pflanzenfarbstoffe, welche wir bisher kennen gelernt haben, z. B. das Maklurin, Euxanthon, Fisetin, Quercetin, Luteolin, Morin, Rhamnetin, Hämateïn, Brasilin, ferner die Karminsäure.

15. Anilinschwarz.

Dieser Farbstoff nimmt insofern eine Sonderstellung ein, als er immer erst an der Stelle erzeugt wird, wo er auf dem zu färbenden Material gleich fixiert werden kann; er ist also kein Produkt der Farbenfabriken, sondern wird in den Färbereien selbst hergestellt. Er entsteht, wenn unter bestimmten Bedingungen Anilin mit chlorsaurem Kali oder Natrium bei Gegenwart von Kupfer- oder Vanadiumsalzen, oder durch Kaliumbichromat oder Ferricyankalium

oxydiert wird. Infolge der ganz hervorragenden Echtheit der mit Anilinschwarz erzielten Färbungen ist dieses technisch von hervorragender Bedeutung geworden.

16. Indigo

behandelten wir bereits eingehender. Die technische Darstellung des synthetischen Indigos zerfällt in die folgenden Phasen: Naphthalin wird mit Schwefelsäure und Quecksilber zu Phthalsäureanhydrid oxydiert, und dieses der Einwirkung von Ammoniak unterworfen, wodurch Phthalimid sich bildet. Das Phthalimid wird durch die Einwirkung von unterchlorigsaurem Kali zu Anthranilsäure umgewandelt. Anthranil- und Monochloressigsäure treten zu Phenylglykocoll-Orthokarbonsäure zusammen, und diese liefert beim Schmelzen mit Alkali Indoxylsäure, und endlich entsteht aus dieser das Indoxyl, welches durch alkalische Oxydation in Indigoblau übergeht. Die Methoden der synthetischen Indigoherstellung sind neuerdings vermehrt worden, so daß fast jede der bedeutenderen Farbenfabriken nach ihrem eigenen besonderen Verfahren arbeitet.

Dem Indigo verwandte Verbindungen sind die Thioindigofarbstoffe, welche chemisch als so konstituiert zu erachten sind, daß an Stelle von im Indigo enthaltenem Stickstoff Schwefel getreten ist. Wertvoll sind besonders Thioindigorot und Thioindigoscharlach (Kalle & Co., Biebrich a. Rh.), welche lebhafte, als Aquarellfarbe und in der Textilindustrie sehr beständige rote Farbstoffe darstellen, als Ölfarben in Form von Pigmentfarben aber nicht brauchbar sind.

Durch Einführung von Brom in das Indigomolekül kann man einfach und mehrfach bromierte Indigoverbindungen erhalten; auch ein Abfallprodukt der Indigofabrikation läßt sich bromieren, und es ergeben sich auf diesem Wege die Cibafarbstoffe der Gesellschaft für chemische Industrie in Basel. Auch durch Einführung von Chlor in die Thioindigoverbindung lassen sich Cibafarbstoffe gewinnen, deren Töne in blau- und gelbstichigem Rot und Violett besonders der Färberei dienstbar gemacht werden, für die Farblackfabrikation allerdings bisher nicht als verwendbar sich erwiesen haben.

Nach Alt soll Thioindigorot identisch mit dem Tyrischen Purpur sein. Diesen stellten nach Plinius' Berichten die Phönizier aus einer Meerschnecke, der Purpurschnecke (s. o.) her, und ein Kilogramm mit diesem kostbaren Farbstoff gefärbter Wolle soll zu Plinius' Zeiten 1200 Mark nach unserem Gelde gekostet haben. Später war es das ausschließliche Recht der römischen Kaiser, sich in solche Wolle zu kleiden. Das Rot der österreichischen Kavalleriehosen ist Thioindigo, der auch zum Überfärben der blauen Waffenröcke der deutschen Armee verwendet wird. — Das ebenfalls roter Indigo benannte Orseillepräparat (Persio, Cudbear) ist mit Thioindigo nicht zu verwechseln.

17. Schwefelfarbstoffe.

Sie sind ein Produkt der Einwirkung von Schwefel und Schwefelalkali auf eine große Menge organischer Verbindungen aller Art. Troost stellte einen rotblauen Farbstoff durch Behandlung von rohem Dinitronaphthalin mit Polysulfiden dar, Croissant und Bretonnière gingen von Sägemehl aus und erzielten bräunliche Färbungen (Cachou de Laval). Bohn fand die echtschwarze Färbung. Vidal entdeckte dann Verfahren, nach welchen die Farbtöne vielseitiger und die Färbungen widerstandsfähiger hergestellt werden konnten, so daß nach einer großen Anzahl von Patenten die Thiogenfarben, Immedialfarben, Kryogenfarben, Katigenfarben, Thionfarben, Thiosinfarben, Pyrolfarben, Pyrogenfarben, Schwefelfarben, in rotbraunen, schwarzen, grünen, oliven, gelben, blauen, violetten, braunen Tönen auf dem Markte sind.

Auch diese so wichtigen und interessanten Farbenprodukte können für Pigmentfarben, an die bezüglich Verteilung in den Bindemitteln höhere Ansprüche gestellt werden, bis jetzt nicht immer in Betracht kommen. Sie behalten selbst bei sorgfältigster Verreibung eine gewisse sandige Beschaffenheit.

Die hier gegebene Einteilung der Teerfarbstoffe ist keine erschöpfende, sie genügt aber, um einen allgemeinen Überblick über die Produkte zu gewähren, welche für die Herstellung der Körperfarben in Betracht kommen.

Die bisher aufgezählten Farbstoffe sind solche, die ihrer chemischen Konstitution nach und in Betreff ihrer sonstigen Eigenschaften mit Sicherheit studiert und erkannt sind, so daß sie sich in ein System eingliedern lassen; bei einigen anderen Farbstoffen ist dies nicht der Fall und wir fügen diese hier nachträglich an.

Canarin wird durch Einwirkung von chlorsaurem Kali und Salzsäure auf Rhodankalium erhalten, es ist ein schwefelhaltiger Farbstoff, der wahrscheinlich die Formel $C_3N_3S_3H$ besitzt. Canarin ist ein gelbes Pulver, das sich in Alkalilaugen, auch in kohlensauren Alkalien löst. Es färbt Baumwolle direkt, ohne Beize, hell- bis dunkelgelb und sehr beständig, nur die Lichtechtheit ist eine nicht sehr bedeutende. Technisch ist es kaum noch von Bedeutung, ebensowenig das **Murexid**. Dieses ist das saure Ammoniaksalz der Purpursäure, welche im freien Zustande nicht bekannt ist. Es bildet sich, wenn man Harnsäure mit konzentrierter Salpetersäure zusammen eindampft und den Rückstand, der ein Gemenge von Alloxan und Alloxantin darstellt, mit Ammoniak behandelt. Murexid bildet Prismen, die einen grünen Schimmer an den Flächen zeigen und in durchfallendem Licht rot erscheinen. Es löst sich in Wasser mit schöner purpurroter Farbe. Diese Lösung geht durch Alkalien ins Violette über und wird durch Säuren entfärbt. Die Zusammensetzung des Murexids wird durch die Formel $C_8H_4N_5O_6NH_4$ aus-

gedrückt. Das Murexid ist einer der ältestbekannten künstlichen Farbstoffe, seine Bildung hat Scheele schon im 18. Jahrhundert beobachtet. Im Jahre 1853 stellte es Rumney in verhältnismäßig großen Quantitäten aus dem Guano her, und bis in die Mitte der Sechziger Jahre diente es in ausgiebigster Weise zur Baumwollfärberei und dem Kattundruck.

Während die besprochene Einteilung sich auf theoretischen Erwägungen aufbaut, kann man aber auch vom Gesichtspunkte der praktischen Verwertung der ihnen zukommenden Färbereieigenschaften die Farbstoffe gliedern und kommt dann zu den folgenden Gruppen:

a) Basische Farbstoffe,
b) Saure Farbstoffe,
c) Beizenfarbstoffe,
d) Entwicklungsfarbstoffe, unter welche letzteren dann Indigo, gewisse Azofarbstoffe, die Schwefelfarbstoffe usw. einzubegreifen sind.

Wir können uns hierbei auf das schon in der Einleitung zu den organischen Farbstoffen Gesagte berufen.

Bei der außerordentlichen Ausdehnung, die das Gebiet der organischen Farbstoffe infolge des ungeheuren Anwachsens der Teerfarbenindustrie angenommen hat, schien es angebracht, die systematische Gliederung des Materials wenigstens in kurzer Übersichtlichkeit vorzuführen, wenn auch darauf verzichtet werden mußte, eingehender den Chemismus und den chemischen Aufbau der Farbstoffe, auf welche diese Systematik sich gründet, im Rahmen dieses Buches zu behandeln.

Es sollte mit dem einleitenden mehr theoretischen Teil versucht werden, den Leser ganz allgemein mit der Herkunft, der Entstehung, den Eigenschaften des Materials, welches er zu verarbeiten hat, bekannt zu machen und ihm Verständnis dafür zu verschaffen, warum die Fällung des Lackes in dem einen Falle so, im anderen wieder anders vorgenommen werden muß. Auch sollen ihm technische und wissenschaftliche Ausdrücke, die in der Praxis öfter vorkommen, nicht unbekannt bleiben.

Für den, der nach dieser Richtung hin eingehendere Studien machen will, seien die Titel einiger Werke angefügt, die mit wissenschaftlicher Ausführlichkeit das Gebiet der organischen Farbstoffe behandeln, und an deren Inhalt sich auch das hier Gesagte zum Teil anlehnt: Die Chemie der natürlichen Farbstoffe von Dr. Hans Rupe (Braunschweig, Vieweg & Sohn). Die Chemie des Steinkohlenteers von Prof. Dr. Gustav Schultz (Braunschweig, ebenda). Chemie der organischen Farbstoffe von Professor Dr. Rudolf Nietzki (Berlin, Springer) und ferner das bedeutende Werk Die Anilinfarben und ihre Fabrikation von Dr. K. Heumann, fortgesetzt von Dr. Paul Friedländer (Vieweg & Sohn). Orga-

nische Farbstoffe von H. Wichelhaus (Dresden, Steinkopff). Die Zwischenprodukte der Teerfarbenfabrikation. Ein Tabellenwerk für den praktischen Gebrauch. Von Dr. Otto Lange. (Leipzig, Spamer.) Farbenchemisches Praktikum, zugleich Einführung in die Farbenchemie. Von den Professoren Dr. Möhlau und Dr. Bucherer (Leipzig, Veit & Co.). Die neueren Farbstoffe der Pigmentfarbenindustrie. Von Dr. C. Staeble (Berlin). Die Teerfarbstoffe. Von Prof. Dr. Hans Bucherer (Sammlung Göschen, Leipzig) sowie von demselben Verfasser das Lehrbuch der Farbenchemie. 2. Aufl., Leipzig, Spamer 1921. Schultz & Julius. Tabellarische Übersicht der im Handel befindlichen organischen Farbstoffe. G. Schultz. Farbstofftabellen. Jennison. Herstellung von Farblacken aus künstlichen Farbstoffen. Fierz. Grundlegende Operationen der Farbenchemie. Zürich 1920. Schuetzenberger. Die Farbstoffe mit besonderer Berücksichtigung ihrer Anwendung. S. Friedländer. Fortschritte der Teerfarbenfabrikation und viele andere.

Die Art der Fabrikation der Teerfarbstoffe bringt es mit sich, daß das Endprodukt in seiner Ausgiebigkeit, seiner Färbekraft, nicht einmal wie das andere Mal ausfällt. Um nach dieser Richtung hin die für die Technik wünschenswerte Gleichmäßigkeit zu erzielen, werden die Farbstoffe in der Fabrik „auf Typ gestellt", d. h. es werden ihnen Substanzen beigemischt, welche die Ausgiebigkeit des Farbstoffes auf ein ganz bestimmtes Maß bringen. Je nachdem nun ein Fabrikationsansatz ein mehr oder weniger ausgiebig wirkendes Endprodukt ergeben hat, was durch einen Ausfärbeversuch festgestellt wird, findet ein größerer oder geringerer Zusatz solcher Ausgleichssubstanzen statt, welche dann bewirken, daß eine bestimmte Menge des unter einer bestimmten Bezeichnung abgegebenen Handelsproduktes immer eine gleiche Menge Stoff, z. B. unter gleichen Bedingungen in gleicher Farbtiefe anfärbt.

Als solche Ausgleichszusätze müssen natürlich Substanzen gewählt werden, welche weder das Äußere des Farbstoffes, noch seine Wirkung in irgendeiner Beziehung beeinflussen, vielmehr sich bei allen vorkommenden Behandlungen durchaus unwirksam verhalten; als solche Stoffe sind neben Dextrin, Tannin usw. besonders schwefelsaures Natrium und Kochsalz in Verwendung. Die konzentrierten, nicht versetzten Farbstoffe werden als „extra" bezeichnet.

Ferner möge noch erwähnt werden, daß die Farbstoffe des Handels nicht immer einen einheitlichen Farbstoff, der höchstens mit der Typsubstanz gemischt ist, darstellen, sondern daß in vielen Fällen bestimmte Sorten aus Gemischen zweier oder auch mehrerer Farbstoffe, die ihrem chemischen Charakter nach selbstverständlich zueinander passen müssen, hergestellt werden. Dies geschieht besonders dann, wenn eine ganz bestimmte Färbung nach Muster

geliefert werden soll, oder wenn man einen an sich sehr ausgiebigen und echtfärbenden, dabei aber wenig leuchtenden, stumpfen Farbstoff durch einen leuchtenden Zusatz aufbessern, „schönen" will.

Derartige Farbgemische sind meist mit dem bloßen Auge als solche nicht zu erkennen, man prüft sie, indem man einige feine Stäubchen gegen ein feuchtes Filtrierpapier bläst. Bei einem Gemisch von Farbstoffen werden die einzelnen Körnchen in verschiedenen Farben auslaufen, ein einheitlicher Farbstoff zeigt nur einen Farbton der sich in dem im Filtrierpapier enthaltenen Wasser lösenden Partikelchen.

Kokway hat die Beobachtung gemacht, daß die Teerfarbstoffe infolge ihres Färbevermögens tödlich auf Mikroorganismen wirken, indem sich der Farbstoff mit dem Protoplasma der angefärbten Lebewesen verbindet. Sobald die Anreicherung mit Farbstoff einen bestimmten Grad erreicht hat, tritt das Absterben ein. Um bestimmte Bakterien voneinander zu unterscheiden, bedient man sich ihrer verschiedenen Färbbarkeit. In Verdünnungen des Farbstoffs von 1 : 100000 kann man wirksame Lösungen herstellen, die also geradezu als Desinfizientien dienen können. Auf diese Eigenschaft gründet sich wahrscheinlich die therapeutische Anwendung einzelner Farbstoffe in der Medizin, z. B. des Methylvioletts in der Augenheilkunde, des Methylenblaus usw.[1].

Nachdem wir so die Rohmaterialien und die Herstellung derjenigen Produkte kennen gelernt haben, welche in der Farblackfabrikation als Grundlage für die Darstellung der Pigmentfarben dienen, wenden wir uns nunmehr der Fabrikation selbst zu. Erwähnt wurde schon, daß sich ein Farblack aus dem Träger des Farbstoffes (dem Substrat), dem Farbstoff selbst und den zu seiner Ausfällung und Fixierung nötigen Zusätzen — sofern diese in den fertigen Lack mit übergehen und nicht nur eine Hilfsreaktion ausüben, ohne Bestandteil des Lackes zu werden — zusammensetzt. Bei der Wichtigkeit, welche der Auswahl der richtigen Substrate beizumessen ist, soll diesem Gegenstande ein eigenes Kapitel gewidmet werden.

Die Substrate.

Für die vielseitigen Verwendungszwecke der Farblacke ist die passende Auswahl der Substrate (Träger, Basis, Unterlage) oft wichtiger als diejenige des Farbstoffes, soweit es sich bloß um seine Eigenschaft als färbender Bestandteil handelt, denn nicht immer wird sich ein und derselbe Farblack für zwei oder mehrere Verwendungsarten gleich gut eignen. Im allgemeinen erfordert vielmehr jede Verwendungsart eine andere Zusammensetzung des Farblackes, die sich vorwiegend auf ein geeignetes Substrat mit ganz bestimmten, den

[1] Nach Baumann (Klimsch, Therapeutische Wochenschrift) wirken Teerfarbstoffe baktericid, wundreinigend, die Eiterung aufhebend.

Verwendungszwecken angepaßten Eigenschaften bezieht, ohne daß dabei eine Änderung des Farbstoffes oder der Fällungsmethode in Betracht kommen. Es ist demnach möglich, mit einem und demselben Farbstoff, je nach Wahl des Substrates eine größere Anzahl von Farblacken herzustellen, von denen dann jeder für bestimmte Verwendungsarten geeignet ist.

Obgleich die Eigenschaften, welche eine technisch brauchbare Körperfarbe besitzen soll, im vorhergehenden schon verschiedentlich besprochen worden sind, ist es zum leichteren Verständnis der folgenden Ausführungen doch notwendig, nochmals auf diesen Gegenstand zurückzukommen, um so mehr, als es sich bei den Farblacken, die ja heutigentags viele Mineralfarben möglichst ersetzen sollen, mitunter um sehr vielseitige Zusammenstellungen handelt, bei denen jeder einzelne Bestandteil ganz bestimmte Zwecke zu erfüllen hat[1].

Diejenigen Farblacke, welche für den gewöhnlichen Anstrich in Firnis, Leim, Öl- oder Spritlack, auf Holz, Metall oder Kalk dienen, und deren Anzahl gegenwärtig eine recht bedeutende geworden ist, müssen die früher ausschließlich für diese Zwecke verwendeten Mineralfarben in allen ihren Eigenschaften: Deckfähigkeit, Lichtechtheit, leichte Verteilbarkeit, Wetter-, Kalk- und Säurebeständigkeit usw. vollständig ersetzen, was nur dann möglich wird, wenn zur Zusammenstellung des Farblackes solche Körper gewählt werden, welche einzeln eine oder mehrere der genannten Eigenschaften besitzen, so daß die Summe ihrer Eigenschaften in dem erzielten Farblack allen gestellten Anforderungen genügt. So wird im allgemeinen von den Substraten eine genügende Deckfähigkeit, leichte Verteilbarkeit, Widerstandsfähigkeit gegen äußere Einflüsse, Alkalien oder Säuren usw. verlangt werden müssen, während der färbende Bestandteil — der Teerfarbstoff —, je nachdem der damit hergestellte Farblack verwendet wird, licht-, wetter-, spritecht und widerstandsfähig gegen Alkalien und Säuren sein sollte.

Da es nur einige wenige Mineralfarben neben den Rußen und Schwärzen gibt, welche alle die aufgezählten Anforderungen gleichzeitig zu erfüllen imstande sind, so läßt sich dies von den empfindlicheren Farblacken um so weniger erwarten. Es ist daher bei ihrer Fabrikation das Hauptaugenmerk darauf zu richten, daß sie in ihren einzelnen Sorten wenigstens eine oder mehrere der genannten Eigenschaften besitzen, und dieses Ziel läßt sich in den meisten Fällen auch ohne besondere Schwierigkeiten erreichen. So kennen wir heute bereits eine größere Anzahl von Farblacken, welche an Lichtbeständigkeit nichts zu wünschen übrig lassen, ferner solche, die ziemlich oder vollkommen alkaliecht sind, endlich solche, welche sich mit Sprit- und Öllacken bzw. mit Firnis genau so gut verarbeiten lassen, wie die Mineralfarben, gleichgültig, ob sie für künstlerische Zwecke,

[1] Wagner, Teerfarblacke als Ersatz für natürliche Mineralfarben. Farbenzeitung 1919/20.

den feinen graphischen Druck oder für den gewöhnlichen Anstrich dienen sollen. Wie schon bemerkt, spielt hierbei in den meisten Fällen die Natur des Substrates die maßgebende Rolle.

Die gebräuchlichsten Substrate sind: Tonerdehydrat, Blanc fixe (Permanentweiß), Bleisulfat, Zinkweiß (Zinkweiß beeinträchtigt nach neueren Forschungen die Beständigkeit der Farben[1]. Lithopone, feinst gemahlener Schwerspat, Leichtspat (Lenzin), Kreide, Kaolin, Stärke, künstliches Calcium-, Baryum- und Magnesiumcarbonat, Calciumphosphat, die natürlich vorkommenden mageren und fetten Tone, Ocker, Umbra, grüne Erde, Mennige usw., überhaupt fast alle jene unlöslichen Körper, welche sich in einen fein verteilten Zustand bringen lassen und deren natürliche Färbung nicht in störendem Gegensatze zu der zu erzielenden Färbung des Farblackes steht.

Wenn es sich darum handelt, gut deckende Farblacke für den gewöhnlichen Anstrich in Firnis, Sprit- oder Öllack herzustellen, so werden jene Substrate herangezogen, welche die hierfür notwendigen Eigenschaften besitzen, also Bleisulfat, Zinkweiß, Lithopone, Mennige, für Spritlackfarben vorwiegend auch Blanc fixe, Bleichromate, Ocker, Umbra, Schwärzen usw.

Für die Tapetenfabrikation, die meistens billigere Farblacke verlangt, kommen hauptsächlich Tonerdehydrat, Blanc fixe, Schwerspat, Kreide, Kaolin, Stärke, Ocker, Umbra, gewöhnliche weiße und gefärbte Tonarten, seltener grüne Erde in Verwendung.

Lacke, welche zur Buntpapierfabrikation dienen sollen, müssen eine äußerst feine Verteilung besitzen, gut decken und nach dem Trocknen der Strichflächen ganz gleichmäßig erscheinen, und man bedient sich deshalb zu ihrer Herstellung als Substrate vorwiegend des Tonerdehydrats, Blanc fixe, Kaolins, künstlichen Calcium-, Baryum- und Magnesiumcarbonats, der Tonarten, Ocker, Umbra, seltener der Kreide.

Farblacke, welche mit Blei, Zink, Arsen, Antimon, Kupfer, Gummigutti angefertigt sind, gelten im Sinne des Gesetzes als giftig und dürfen für Tapeten, Spielwaren, Hüllenpapier für Nahrungs- und Genußmittel und ähnliche Zwecke nicht verwendet werden.

Die für die graphischen Arbeiten und die Kunstmalerei bestimmten Farblacke, die feinsten und wertvollsten überhaupt, erhalten als Träger ausschließlich, wenn sie lasieren sollen, Tonerdehydrat, entweder allein oder im Verein mit Blanc fixe, und wenn sie mehr oder weniger deckend wirken sollen, außerdem noch Bleisulfat, Zinkweiß, Lithopone, in einzelnen Fällen auch Mennige.

---

[1] Eibner, Farben-Ztg. 1919 20.

Zu den kalkechten Farblacken, soweit die Farbstoffe oder ihre Fällungen selbst nicht schon alkalibeständig sind, kommen als Substrate nur die grüne Erde, weiße oder gefärbte Tone, Ocker, Schwerspat oder Lenzin in Betracht, letztere beiden allerdings nie in Verbindung mit basischen Teerfarbstoffen, sondern ausschließlich als Träger für die neueren, an sich schon alkalibeständigen sogenannten Pigmentfarbstoffe.

Tonerdehydrat. $Al_2(OH)_6$. Mol.-Gew. 155,8.

Das weitaus wichtigste Substrat, das fast bei keinem besseren Farblack fehlt, ist das Tonerdehydrat, das entweder von vornherein als solches zur Anwendung kommt, oder erst bei der Fällung des Farbstoffes mit erzeugt wird. Fast rein oder höchstens im Verein mit Blanc fixe, und dann mit diesem gewöhnlich gleichzeitig gefällt, dient es als Träger für die meisten feinsten graphischen Druckfarben, wobei es jedoch meistens den größeren Gewichtsteil von beiden ausmacht.

Für die besseren Tapeten- und Buntpapierfarben herrscht jedoch der Gehalt an Blanc fixe gegen Tonerdehydrat vor, weshalb, wenn die Fällung beider gleichzeitig mit dem Farbstoff geschieht, gewöhnlich noch ein Zusatz von fertigem Blanc fixe gemacht werden muß, oder aber die bei der Bildung des Tonerdehydrats freiwerdende Natriumsulfatmenge, die natürlich stets die gleiche bleibt, durch Hinzufügen beliebiger Mengen kristallisierten oder kalzinierten Glaubersalzes entsprechend zu erhöhen ist.

Die Beschaffenheit des angewendeten Tonerdehydrates und seine richtige Darstellungsweise sind also für die Farblacke von größter Wichtigkeit, und obgleich gutes, für die genannten Zwecke durchaus geeignetes Tonerdehydrat bezogen werden kann, ist seine Darstellung in den Farbenfabriken doch eine nicht zu umgehende Notwendigkeit. Denn einesteils läßt sich die Handelsware für die besseren Lacke selten in eine so feine Verteilung bringen, wie bei der frischen Fällung, und anderseits gründen sich, wie schon erwähnt, viele Darstellungsweisen von Farblacken auf die gleichzeitige Fällung von Farbstoff und Tonerdehydrat, mit oder ohne Blanc fixe (oder anderen Körpern).

Tonerdehydrat, $Al_2(OH_6)$, bildet sich stets, wenn lösliche Aluminiumsalze mit kaustischen Alkalien oder Alkalicarbonaten zusammengebracht werden, jedoch ist das mit den verschiedenen Salzen gefällte Produkt von sehr wechselnder Beschaffenheit. Das mit kaustischen Alkalien — Natrium- oder Kaliumhydroxyd — erzeugte Tonerdehydrat fällt stets in schleimartiger, gelatinöser Form nieder, gleichgültig bei welcher Temperatur hergestellt; und da es sehr hart und hornartig austrocknet und im Überschusse des Fällungsmittels leicht löslich ist, so kann dieses Produkt in der Farblackfabrikation im allgemeinen keine Verwendung finden.

Für manche, später zu berührende Zwecke kommt jedoch das

Tonerdehydrat als Lösung in Natriumhydroxyd, als Natriumaluminat, welches in fester Form im Handel erscheint, zur Verwendung.

Das mit den Alkalicarbonaten niedergeschlagene Tonerdehydrat besitzt dagegen völlig andere Eigenschaften, es ist im Überschuß der Fällungsmittel nicht löslich und fällt selbst aus sehr verdünnten und kalten Lösungen nicht so schleimig aus, wie mit den kaustischen Alkalien. Bei höheren Temperaturen und in nicht allzu konzentrierten Lösungen erzeugt, ist es undurchsichtig, von rein weißer Farbe und trocknet weich und pulverig aus.

Als Ausgangsmaterialien zur Herstellung des Tonerdehydrates dienen Tonerdesulfat, Alaun und kalzinierte oder kristallisierte Soda, und der bei der Zersetzung dieser Salze stattfindende chemische Vorgang ist kurz folgender: Die Schwefelsäure des Tonerdesalzes verbindet sich mit dem Natron des Carbonates, es scheidet sich unter Aufnahme von Wasser unlösliches Tonerdehydrat ab, während die Kohlensäure unter Aufbrausen entweicht, und das nebenbei gebildete Natriumsulfat in Lösung bleibt. Die Bildung und Ausscheidung des Tonerdehydrates geht jedoch nur allmählich, stufenweise vor sich, denn zuerst bildet sich bei dem Vorgange basisch-schwefelsaure Tonerde, welcher dann in dem Maße, als der Sodazusatz weiter erfolgt, immer mehr Schwefelsäure entzogen wird, bis sie beim Kochen mit überschüssigem kohlensaurem Natron ganz an das Natron gegangen ist. Diese einzelnen Übergangsstufen lassen sich durch folgende Gleichungen veranschaulichen:

$$Al_2(SO_4)_3 + Na_2CO_3 + H_2O = Al_2(SO_4)_2(OH)_2 + Na_2SO_4 + CO_2$$
$$Al_2(SO_4)_2(OH)_2 + Na_2CO_3 + H_2O = Al_2SO_4(OH)_4 + Na_2SO_4 + CO_2$$
$$Al_2SO_4(OH)_4 + Na_2CO_3 + H_2O = Al_2(OH)_6 + Na_2SO_4 + CO_2.$$

In der Praxis wird die Fällung meistens bei Siedetemperatur oder wenig darunter vorgenommen. Eine kochende Alaun- oder Tonerdesulfatlösung wird in einem sehr geräumigen Holzbottich unter fortgesetztem Umrühren so lange mit einer heißen Sodalösung versetzt, bis selbst bei anhaltendem Kochen und Zusatz von Sodalösung eine Entwicklung von Kohlensäure nicht mehr zu bemerken ist. Die Flüssigkeit im Bottich wird dann schwach alkalisch reagieren.

Um ganz reines, salzfreies Tonerdehydrat zu erhalten, muß es mit Wasser gewaschen werden; da aber das bei der Fällung gebildete Natriumsulfat vom Tonerdehydratniederschlag sehr hartnäckig zurückgehalten wird, ist, wenn nicht sehr geräumige Gefäße zur Verfügung stehen, ein ziemlich häufiger Wasserwechsel nötig, so lange, bis Chlorbaryum im Waschwasser keinen Niederschlag oder doch nur eine schwache, weißliche Trübung hervorbringt. Durch Aufkochen und starkes Rühren erleichtert man sich das viel Zeit raubende Auswaschen ganz bedeutend, noch mehr aber, wenn man das Waschen durchweg mit heißem oder kochendem Wasser vornimmt.

Temperatur und Konzentration der Lösungen sind auf die Beschaffenheit des herzustellenden Tonerdehydrates von sehr wesentlichem Einflusse, ebenso der Umstand, ob sich nach der Fällung das eine oder andere der angewendeten Salze im Überschuß befindet. Geschieht die Fällung in sehr heißem und konzentriertem Zustande der Lösungen, so fällt der Tonerdehydratniederschlag durch die plötzliche und allzu stürmische Kohlensäureentwicklung meistens sehr klumpig oder grieselig aus, bei sehr verdünnten und kalten Salzlösungen ist er dagegen schleimig und durchsichtig, nach dem Trocknen wenig oder gar nicht deckend und erschwert das Auswaschen ganz erheblich. Da sich das bei der Fällung zuerst entstehende basische Tonerdesulfat bei niedriger Temperatur nur äußerst schwer abscheiden läßt, so ist, wenn man mit sehr verdünnten und kalten Salzlösungen arbeitet, ein ziemlich bedeutender Zusatz von Soda nötig, bevor eine Entwicklung von Kohlensäure und damit die Bildung von Aluminiumhydroxyd eintritt, eine Erscheinung, die, wie wir später sehen werden, für manche Farblacke aus basischen Teerfarbstoffen von Wichtigkeit ist.

Ein Überschuß an Soda ist bei der Tonerdehydratfällung, falls diese nicht zugleich mit solchen Farbstoffen geschieht, welche gegen Alkalien sehr empfindlich sind, in den meisten Fällen nicht von Nachteil und nur aus ökonomischen Gründen zu vermeiden, würde jedoch ein Überschuß von Tonerdesulfat auftreten, so hätte dies die Bildung von kristallinischen Doppelverbindungen des Hydroxyds mit dem überschüssigen Sulfat zur Folge, die dann dem gefällten Produkte eine körnige, rauhe Beschaffenheit erteilen und es zum mindesten als Substrat für Teigfarben ungeeignet machen würden. Diese Umstände hat man bei Berechnung der zur Fällung dienenden Salzmengen wohl zu berücksichtigen und bestimmt sie daher am besten so, daß nach beendigter Operation weder Tonerdesulfat noch Soda oder von dieser doch nur Spuren im Überschusse vorhanden sind.

Um ein rein weißes und von anderen Verbindungen freies Tonerdehydrat zu erzielen, ist, außer der richtigen Fällungsweise, natürlich auch noch die Reinheit der Rohmaterialien von Belang. Es sollte für die Farblackfabrikation nur das beste Handelsprodukt verwendet werden, nämlich vollkommen trockenes, pulverförmiges und rein weißes Aluminiumsulfat mit möglichst hohem Gehalte an Aluminiumoxyd Al_2O_3, der im günstigsten Falle bis zu 18 % beträgt. Geringere Tonerdesulfatsorten, namentlich Stückware, enthalten davon nur 11—15 %, der fehlende Rest ist auf die vorhandene größere Feuchtigkeit zurückzuführen. Obgleich ein Eisengehalt des Tonerdesulfates für die meisten Farblacke nicht so schädlich ist, wie man allgemein annimmt, so sollte man doch nur möglichst eisenarme Handelsware verwenden. Vollkommen eisenfreies Sulfat wird man ohne erhebliche Kosten kaum beschaffen können, immerhin aber ist eine Ware von nur $\frac{1}{2}$ % Eisenoxydgehalt leicht zu haben, und eignet sich zur Not

selbst zur Herstellung der gegen Eisensalze so sehr empfindlichen Alizarin- und Azarinlacke. Kommt es darauf an, ein absolut eisenfreies Tonerdehydrat darzustellen, so verwendet man an Stelle von Tonerdesulfat besser Alaun, der auch als technisches Salz so gut wie kein Eisen enthält, allerdings aber wesentlich höher im Preise steht. Übrigens mag gleich hier bemerkt werden, daß der Alaun für feinere, besonders mit Azofarbstoffen erzeugte und vorwiegend graphischen Arbeiten dienende Farblacke, bei denen ein höherer Preis nicht so sehr ins Gewicht fällt, ein geeigneteres Material als Tonerdesulfat bildet, denn die Alaun-Chlorbaryumfällungen zeigen nach dem Trocknen im allgemeinen nicht nur größere Weichheit und Ausgiebigkeit, sondern die fertigen Lacke sind gewöhnlich auch im Tone viel feuriger und farbkräftiger, als die entsprechenden Tonerdesulfatlacke.

Von den handelsüblichen Sodasorten ergibt die Ammoniaksoda die besten Resultate, doch verwendet man in einzelnen Fällen auch Kristallsoda, und natürlich wählt man auch hier die reinsten Produkte, von ersterer also möglichst hochprozentige Ware und von letzterer eine solche, die unbedingt frei von Natriumsulfat ist.

Fabrikmäßig wird Tonerdehydrat durch Versetzen von Natriumaluminat mit Kalkbrei gewonnen, wobei unlösliches Calciumaluminat entsteht:

$$Al_2(NaO)_6 + 3\,Ca(OH)_2 = \underbrace{Ca_3Al_2O_6}_{\text{Calciumaluminat}} + 6\,NaOH$$

Der ausgewaschene Niederschlag wird in Salzsäure gelöst und die Lösung mit neuen Mengen von Calciumaluminat in Tonerdehydrat und Chlorcalcium zerlegt.

$$Ca_3Al_2O_6 + 12\,HCl = 3\,CaCl_2 + \underbrace{Al_2Cl_6}_{\text{Chloraluminium}} + 6\,H_2O$$

$$Al_2Cl_6 + Ca_3Al_2O_6 + 6\,H_2O = 2\,Al_2(OH)_6 + 3\,CaCl_2.$$

Tonerdehydrat ist unter gewöhnlichen Bedingungen in Wasser unlöslich, löst sich aber in kaustischer Alkalilauge in bedeutenden Mengen auf, indem es sich mit diesen Metalloxyden zu sogenannten Aluminaten vereinigt, in welchen es die Rolle einer Säure spielt. In Ammoniak ist es unlöslich, dagegen löst es sich in Chloraluminium und Aluminiumacetat. Da das Tonerdehydrat für die Farbenfabrikation fast ausschließlich in Form einer wässerigen weißen Paste mit einem Trockengehalt von 25 % verkauft wird, so ist vor allem eine Trockenbestimmung vorzunehmen. Ist das Produkt nicht vollständig salzfrei gewaschen, so kann es Natriumsulfat oder Natriumcarbonat und Spuren von Eisenhydroxyd enthalten. Die ersten beiden Salze weist man im Filtrate einer mit Wasser geschüttelten Probe mittels Chlorbaryum nach, Eisen in salpetersaurer Lösung. Gutes Tonerdehydrat muß sich vollständig in Essigsäure lösen. Ver-

fälschungen mit Blanc fixe oder Kaolin, Ton usw. bleiben beim Behandeln der Paste mit Mineralsäuren ungelöst zurück[1].

Es ist verhältnismäßig nur eine geringe Anzahl von Farblacken, zu deren Herstellung das Tonerdehydrat allein als Basis zur Anwendung gelangt, viel häufiger geschieht vielmehr seine Fällung in ganz bestimmten Mengen direkt auf andere Substrate, wie Blanc fixe, Schwerspat, Bleisulfat, Kaolin und andere Tone, Mennige usw., und das hierbei allgemein übliche Verfahren, das in allen Fällen das gleiche bleibt, besteht darin, daß man den mit Wasser angeteigten unlöslichen Träger zuerst durch ein Sieb in das Niederschlaggefäß schlämmt, die heiße Tonerdesulfatlösung zugießt und dann unter beständigem Umrühren die Sodalösung langsam zufließen läßt. Nach dieser einfachen Methode erreicht man die denkbar innigste Mischung des Hydrates mit den anderen Trägern, denn das gelöste Tonerdesulfat durchdringt gewissermaßen die einzelnen Partikelchen der letzteren, und das nach Zugabe der Soda entstandene Tonerdehydrat umhüllt sie in um so vollkommenerer Weise, aus je verdünnteren Lösungen die Fällung vorgenommen wurde. Wenn die auf derartig gemischte Träger zusammengestellten Farblacke in trockenem Zustande zur Verwendung kommen, und das Tonerdehydrat der Menge nach in der Mischung nicht vorherrscht, so ist seine physikalische Beschaffenheit gewöhnlich insofern von geringem Einfluß auf diejenige der fertigen Farblacke, weil diese später vorwiegend in Pulverform verarbeitet werden, und es kann die Fällung des Hydrates demnach in solchen Fällen je nach der Verwendungsweise und, vorausgesetzt, daß die Färbung der Farblacke dadurch nicht leidet, mit sehr konzentrierten oder verdünnten, kalten oder heißen Salzlösungen stattfinden. Das Auswaschen der auf solche Weise mit Tonerdehydrat überschichteten Substrate erfolgt in der herkömmlichen Weise und wickelt sich durch die Gegenwart der meist spezifisch sehr schweren Träger natürlich weit rascher ab, als bei Tonerdehydrat allein.

Bei einer großen Anzahl von Farblacken wird jedoch das Auswaschen so vorbereiteter Substrate unterlassen, um aus dem entstandenen Natriumsulfat durch Chlorbaryum als Fällungsmittel Baryumsulfat — Blanc fixe — zu bilden, das dann zugleich mit als Träger dient. Dieses Verfahren ist um so vorteilhafter, als sich damit gleichzeitig die Fixierung der zahlreichen sauren Teerfarbstoffe, die mit Chlorbaryum meist quantitativ sehr vollständig ausfallen, vereinigen läßt.

Für manche saure Teerfarbstoffe eignet sich eine besondere Fällungsweise des Tonerdehydrates, die in der Zersetzung der schwefelsauren Tonerde mit Kalkmilch oder Schlämmkreide besteht. Neben Tonerdehydroxyd wird hierbei das sehr leichte und unter gewissen

[1] Die Tonerdesalze in der Farbenfabrikation. Farben-Ztg. 1918/19.

Umständen auch voluminös ausfallende Calciumsulfat (Gips) gebildet, das bei der nachfolgenden Fällung des Farbstoffes mit Chlorbaryum teilweise allerdings wieder in Blanc fixe übergeführt wird, aber dennoch die Ursache zu sein scheint, daß den auf solche Weise hergestellten Lacken nach dem Trocknen eine auffallende Weichheit und oft auch geringere spezifische Schwere eigen ist.

Analog der Entstehung des Blanc fixe aus dem in der Tonerdehydratfällung vorhandenen Natriumsulfat mit Chlorbaryum wird für gewisse Farblacke auch Bleisulfat erzeugt, indem an Stelle des Baryumchlorides als Fällungsmittel Bleizucker oder Bleinitrat tritt. Ist der angewendete Teerfarbstoff durch diese beiden Salze fällbar, wie Eosin, Erythrosin, Phloxin, Rose bengale usw., so geschieht seine Fixierung zugleich mit der Entstehung des Bleisulfates in derselben Weise, wie bei der Barytfällung. In vielen Fällen und hauptsächlich dann, wenn die genannten Bleisalze nicht als Lackbildner auftreten, erfolgt die Zumischung käuflichen Bleisulfates zum Tonerdehydrat direkt und hat, wie erwähnt, dann lediglich den Zweck, dem entstehenden Lack eine gewisse Deckfähigkeit zu erteilen.

Schwieriger, und wegen ihrer leichten Veränderlichkeit mehr Aufmerksamkeit erfordernde Fällungen, als die bisher angeführten, sind die mit der Tonerdehydratfällung kombinierten und vorwiegend für basische Farbstoffe wichtigen Arsenik-, Phosphor- und Zinnsäure- und die später besonders beschriebenen Harzfällungen, bei welchen die neben dem Tonerdehydrat entstehenden und den genannten Säuren entsprechenden Tonerdesalze als direkte und zudem meist nur schwache Lackbildner auftreten.

Die arsenige Säure, H_3AsO_3, die durch Auflösen von Arsentrioxyd, As_2O_3, dem gewöhnlichen Arsenik, in Wasser entsteht, ist wegen ihrer leichten Zersetzlichkeit wenig für die Farblackbildung geeignet, und man verwendet daher vorteilhafter das beständigere Natriumsalz, das durch Auflösen von Arsenik in Soda erhalten wird. Die Konzentration der Sodalösung und die Zeitdauer des Kochens ist dabei von wesentlicher Bedeutung. Die Erfahrung lehrt, daß die verwendete Arseniklösung um so günstigere Resulate ergibt, je verdünnter sie gehalten wird und je länger sie gekocht wurde, jedoch hat es keinen Zweck, das Kochen über eine Stunde auszudehnen, meistens genügt ein Zeitraum zwischen 30 und 40 Minuten. Die Verwendung der so erhaltenen Arseniklösung geschieht mit wenigen Ausnahmen in der Weise, daß sie einer heißen Tonerdesulfatlösung, die gewöhnlich schon den Farbstoff gelöst enthält, langsam und unter andauerndem Umrühren zugesetzt wird. Für manche basischen Farbstoffe empfiehlt sich jedoch auch das umgekehrte Verfahren, indem die auf etwa 50° C. abgekühlte, eventuell mit kaltem Wasser verdünnte Arsenikflüssigkeit mit der heißen Tonerdesulfatlösung gefällt, und dann der gelöste Farbstoff zugesetzt wird. In diesem Falle muß der letztere allerdings meistens mit anderen Lackbildnern noch nach-

fixiert werden, doch zeichnet sich gewöhnlich der entstehende Lack einerseits durch besondere Weichheit und Zartheit, anderseits aber auch durch die Eigenschaft aus, verhältnismäßig rasch zu Boden zu gehen und dadurch ein bequemeres Auswaschen zu gestatten.

Bei beiden Verfahren sind jedoch einige Umstände von wesentlicher Bedeutung zu beachten. So bildet vor allem das geeignete Verhältnis zwischen der arsenigen Säure und der Soda ein sehr wichtiges Moment, denn einerseits kann eine über die Lackbildung hinausgehende Arsenikmenge — abgesehen davon, daß sie schon aus ökonomischen Gründen unzulässig ist — die physikalischen Eigenschaften des fertigen Farblackes selbst noch geraume Zeit nach seiner Verwendung ungünstig beeinflussen, anderseits aber auch die vollkommene Fixierung gewisser basischer Teerfarbstoffe unter bestimmten Bedingungen überhaupt unmöglich machen. Die jeweilig aufzuwendende Arsenikmenge ist somit von der Fähigkeit der arsenigen Säure, mit dem betreffenden Farbstoff eine vollkommene Lackbildung einzugehen, abhängig, und wenigstens für die einzelnen Gruppen basischer Farbstoffe verschieden.

Von nicht minder wichtiger Bedeutung ist bei der Fällung mit Arsenik die alkalische oder saure Beschaffenheit der Lösungen. Geschah die Fällung in stark saurer Lösung, so wird der Niederschlag meist sehr fein, setzt sich langsam ab und erschwert durch seinen schleimigen und schlammigen Zustand das Auswaschen ungemein, der fertige Lack hält sehr hartnäckig das anhaftende Wasser zurück, preßt sich schlecht, trocknet schwierig und verändert nach dem Trocknen durch rasches Nachdunkeln seinen warmen und lebhaften Ton. Aus alkalischer Lösung fällt zwar der Farblack voluminöser und weicher aus, jedoch zerstört entweder das freie Alkali die meisten basischen Teerfarbstoffe schon nach kurzer Einwirkung oder verhindert wenigstens ihre vollkommene Fixierung, unter gewissen Bedingungen sogar in bedenklichem Maße. Im günstigsten Falle ist die alkalische Fällung also ebenso unzuverlässig wie die saure, und man trachtet daher im Laufe des ganzen Verfahrens möglichst den neutralen, oder wenn dies nicht angängig ist, einen schwach sauren Charakter der Lösung festzuhalten, was bei richtiger Berechnung der ihrem Gehalt nach bestimmten Materialien und bei sorgfältiger Beaufsichtigung des Verlaufes technisch durchaus nicht schwierig ist.

Mit Arsen hergestellte Farblacke kommen in der Technik wenig vor, da deren Gebrauch für zahlreiche Zwecke verboten ist.

Von den chemischen Hilfsmitteln, deren Zusatz zu den Lösungen den Zweck hat, die befriedigende Umsetzung zu regeln, d. h. also, entweder den neutralen Zustand herbeizuführen und aufrecht zu erhalten oder doch den sauren Charakter zu mildern, ist vor allem das alkalisch reagierende Natriumacetat zu nennen, dessen Wirkung wahrscheinlich so gedacht werden muß, daß infolge der größeren Affinität der Schwefelsäure zum Alkali im Vergleich zu der schwachen

Essigsäure eine Umsetzung zwischen dem Tonerdesulfat und Natriumacetat stattfindet, deren Folge die Bildung von überschüssigem essigsaurem Aluminium ist, welches dann weniger scharf auf die Fällung einwirkt.

Fällungen, welche auf einer Zusammenstellung von Tonerdehydrat mit phosphorsaurer Tonerde als Substrat beruhen, und wobei letztere Verbindung zugleich die Rolle des Lackbildners übernimmt, werden gewöhnlich so vorgenommen, daß man in eine mit Soda versetzte Lösung von saurem Natriumphosphat eine den basischen Farbstoff bereits enthaltende Tonerdesulfatlösung einlaufen läßt. Der Zusatz der Soda zur Natriumphosphatlösung muß in genau berechneten Mengen zur Erzielung einer vollständig neutralen Fällung geschehen, denn aus saurer Lösung würde der Niederschlag schleimig und gelatinös ausfallen, während bei einem Überschuß von Alkali eine quantitativ vollständige Lackbildung in jedem Falle ausgeschlossen ist. Auch hier sind Konzentration und Temperatur der Lösungen von wesentlicher Bedeutung. Werden die Flüssigkeiten zu verdünnt oder zu kalt gehalten, so besitzt der entstehende Farblack nur geringe Deckfähigkeit, trocknet infolge der hartnäckig von ihm zurückgehaltenen Feuchtigkeit nur äußerst langsam und bildet danach mitunter glasige und der Färbung nach wenig ansehnliche Massen. Aus sehr konzentrierten Lösungen gefällt, ist der getrocknete Farblack zwar von weicherer Beschaffenheit, die Fällung des Farbstoffes ist jedoch eine sehr ungleichmäßige, so daß die trockenen Lacke eine von heller gefärbten Streifen oder weißen Punkten durchsetzte Bruchfläche zeigen. Die Fällungen werden daher am vorteilhaftesten mit 10proz. Lösungen und in der Siedehitze bewerkstelligt, wobei ununterbrochenes Umrühren der Flüssigkeiten eine unerläßliche Bedingung ist.

Die Tonerde-Zinnverbindungen als Substrate für Farblacke werden heutzutage nur noch selten verwendet, und zwar sind es das Zinnchlorür — das Zinnsalz des Handels — und das Zinnchlorid, die hierbei als Ausgangsmaterialien in Betracht kommen. Doch finden auch die Zinn- und die Metazinnsäure gelegentliche Verwendung. Im allgemeinen läßt sich behaupten, daß die mit Zinnpräparaten hergestellten Farblacke großer Veränderlichkeit unterworfen sind, und die gleichen Verfahren unter genau denselben Bedingungen höchst selten gleiche Resultate, besonders hinsichtlich der Ausgiebigkeit und Färbung liefern. Diese Unsicherheit mag mit der Hauptgrund sein, daß man in neuerer Zeit die Anwendung von Zinnverbindungen als Lackbildner soviel wie möglich vermeidet. Wegen seiner stark reduzierenden Wirkung kann das Zinnchlorür als direktes Fällungsmittel nur für einige wenige Farbstoffe dienen, die erhaltenen Farblacke sind jedoch selten von feuriger, tiefer Färbung und müssen oft noch mit anderen Lackbildnern, wie z. B. Tannin, aufgebessert werden. Als Ausgangsmaterial zur Bildung von Zinnsäureverbin-

dungen liefert es besonders bei einigen grünen und blauen basischen Teerfarbstoffen dagegen bessere Ergebnisse.

Die Wirkung des Zinnchlorides beruht vorwiegend auf seiner Zersetzung in alkalischer Lösung zu Zinnhydroxyd, das bei seiner Ausfällung zugleich den gelösten Farbstoff in Form eines Zinnlackes mit niederreißt, vorausgesetzt, daß die Lösung nicht zu stark alkalisch war, um eine Lackbildung überhaupt zu ermöglichen. Eine besondere technische Bedeutung haben derartige Fällungen kaum und werden gegenwärtig nur noch bei einigen Pflanzenfarbstoffen, unter diesen besonders bei persischen Kreuzbeeren, verwertet.

Die Einführung der Zinnverbindungen in das als Substrat dienende Tonerdehydrat geschieht gewöhnlich in der Weise, daß man das Salz entweder dem Tonerdesulfat oder der Soda zumischt, je nachdem es die Eigenart des betreffenden Farbstoffes erheischt, wobei dann zugleich mit dem Tonerdehydrat auch die entsprechende Tonerde-Zinnverbindung gebildet wird und niederfällt.

In anderen Fällen wird empfohlen, die Nitro-, Azo-, Säure- und Resorcinfarbstoffe bei Gegenwart von Tonerdehydrat durch die Einwirkung der Hydroxyde des Bleies, Zinks oder der Erdalkalimetalle zu fällen. Bei diesem Verfahren wird die Farbstofflösung mit dem Tonerdehydrat angeschlämmt und das Metall oder Erdalkalihydroxyd in frischgefälltem, salzfrei ausgewaschenem Zustande in Wasser aufgeschlämmt zugegeben. In manchen auf diese Weise hergestellten Farblacken erhält man besonders wasser- und spritechte Produkte.

Blanc fixe und Schwerspat.

Obgleich das Blanc fixe bei der Herstellung der Farblacke eine fast ebenso wichtige Rolle spielt, wie das Tonerdehydrat, so enthalten doch selten Pigmentfarben — als Substrat — ausschließlich Blanc fixe. Es sind dies dann nur solche Farblacke, deren Darstellung auf der gleichzeitigen Fällung des Farbstoffes infolge Umsetzung von Glaubersalz oder Gips mit Chlorbaryum beruht, und wobei die Art und Menge des gefällten Farbstoffes dem Farblacke Eigenschaften erteilen, die seine weitere Behandlung, wie Filtrieren, Mahlen, Sieben usw. und hauptsächlich auch seine spätere Verwendung zu bestimmten Zwecken erleichtern.

Das Verfahren, Farbstoffe direkt auf frisch gefälltes oder vorgeschlämmtes käufliches Blanc fixe niederzuschlagen, hat man gegenwärtig wohl meistens aufgegeben, denn die so erzielten Farblacke sind technisch insofern wenig brauchbar, als sie — abgesehen von ihrer schwierigen Bearbeitung — vor allem eine bedeutende spezifische Schwere besitzen, sehr rasch und hart austrocknen, wegen ihrer großen Deckkraft beim Aufstreichen mit Leim meist glänzende Strichflächen liefern und selbst im Tapetendruck, noch mehr also im graphischen Druck, ganz erhebliche Mängel zeigen. Eine Ausnahme

machen hier nur die sogenannten Pigmentteerfarbstoffe, die häufig mit Blanc fixe allein gemischt werden. Die so erhaltenen Farben dienen dann vorwiegend zur Herstellung von Spritlackfarben. Alle diese Nachteile werden wesentlich gemildert oder ganz aufgehoben, wenn dem Blanc fixe ein spezifisch leichterer und weniger deckender Körper zugemischt wird. Für feinere Farblacke ist dies wohl ausschließlich Tonerdehydrat, für solche mittlerer Qualität: Stärke, Kaolin (China clay), Leichtspat, Ocker usw. und für solche, welche zum gewöhnlichen Anstrich dienen sollen, Schwerspat, Zinkweiß, Lithopone und andere. Im ersten Falle kann, je nach Art des zur Verwendung kommenden Farbstoffes, das Vermischen von Tonerdehydrat und Blanc fixe rein mechanisch, d. h. in Form der Handelsprodukte geschehen, oder ihre gemeinsame Fällung mit oder ohne Farbstoff kann, wie dies im vorhergehenden Kapitel schon eingehender beschrieben wurde, auf chemischem Wege bewerkstelligt werden. Beide Verfahren führen bei vielen Farbstoffen sehr oft zu den gleichen Erfolgen. Bei den übrigen oben angeführten Farblacksorten geschieht der Zusatz der entsprechenden Substrate vor oder nach der Fällung des Farbstoffes, auf rein mechanischem Wege, indem die Materialien mit Wasser angeteigt und durch ein Sieb zugeschlämmt werden.

Die Verwendung des Schwerspates ist eine ziemlich verbreitete, und zwar sind es wieder alle jene, vorwiegend zum gewöhnlichen Anstrich dienenden Farblacke, deren Träger zum größten Teile aus Schwerspat bestehen, allerdings auch nicht immer ausschließlich, sondern meistens gemischt mit anderen, besser deckenden Materialien. Und da die Verwendungsarten der Anstrichfarben voneinander abweichende sind, so begegnen wir so ziemlich allen Schwerspatsorten, von den feinsten bis zu den gröbsten und den reinst weißen bis zu den mannigfach rötlich oder grau gefärbten, als Hauptbestandteil solcher Farben. Zu den besseren Tapetenfarben, hauptsächlich wenn sie in Teigform geliefert werden, ist ein größerer Anteil von Schwerspat neben anderen Gründen schon deshalb unzweckmäßig, weil sich solche Lacke in den Farbenbehältern der Druckmaschinen sehr rasch und fest zu Boden setzen, anderseits sich aber auch zu den Fondanstrichen wegen ihrer Zähigkeit und geringen Deckkraft nicht gut verarbeiten lassen. Um damit gleichmäßige Anstriche zu erzielen, müßte die strichfertige Farbe ziemlich dickflüssig gehalten werden, wodurch deren zähe Beschaffenheit jedoch noch mehr in Erscheinung tritt, und die Aufstriche nach dem Trocknen hart und rauh und meistens auch sehr stumpf ausfallen. Daß demnach Farblacke, welche in der Buntpapierfabrikation verwendet werden sollen, überhaupt keinen Schwerspat enthalten dürfen, ist nach dem Gesagten um so leichter verständlich.

Die übrigen, eingangs dieses Artikels angeführten Materialien spielen gegenüber den bereits beschriebenen als Träger eine mehr

untergeordnete Rolle, und es wird daher ihre Verwendung zweckmäßiger und verständlicher in dem folgenden praktischen Teile bei jedem einzelnen Spezialfalle besprochen.

Fabrikmäßige Herstellung der Farblacke.

Über die Theorie der Bildung der Farblacke[1] herrscht nicht überall völlige Klarheit. Nur in seltenen Fällen lassen sich die Farblacke wohl als völlig einwandfrei charakterisierte chemische Verbindungen ansprechen, denn die Vereinigung von Farbstoff, Substrat und Fällungsmittel geht nicht in äquivalenten Verhältnissen, die sich in den meisten Fällen, nämlich da, wo es sich um Farbstoffe von bekannter Zusammensetzung und Konstitution handelt, berechnen lassen, vor sich. Die den Farbstoff fällenden Salze, Säuren usw. werden meistens im Überschuß zugegeben, und zwar geschieht dies sowohl unwillkürlich, um eine vollständige Fällung zu erzielen, als auch absichtlich, um den Ton des fertigen Lackes dadurch abzustimmen. In anderen Fällen wird mit einer geringeren als der berechneten Menge Fällungsmittel gearbeitet und es ist dann neben dem gefällten, also chemisch gebundenen Farbstoff auch freier Farbstoff in dem fertigen Lack enthalten, der bei der Fällung mit niedergeschlagen wurde und mechanisch festgehalten wird. Z. B. erfordert ein Molekül Magenta theoretisch ein Molekül Tannin, aber etwa ein drittel Molekül bewirkt schon völlige Ausfällung.

Die Begriffe der Absorption, Adsorption, der starren Lösung sind zur Erklärung des Verlackungsvorganges herangezogen worden je nach dem verschieden Verlaufe. Von besonderem Interesse für diese Erklärung sind auch die Vorgänge bei der Textilfärbung.

Die Bildung des Lackes geschieht, wie schon früher erwähnt, entweder auf die Weise, daß ein Farbstoff ohne Hilfsreaktion auf das Substrat fixiert, angefärbt wird, wobei man entweder eine chemische Bindung oder eine mechanische Vereinigung, einen Adsorptionsvorgang annehmen muß; oder aber der Farbstoff wird durch eine Hilfsreaktion aus der Lösung in der Weise auf das Substrat niedergeschlagen und fixiert, daß er mit dem die Hilfsreaktion bewirkenden Körper sich chemisch zu einer unlöslichen Verbindung vereinigt und dann diese Verbindung sich mechanisch auf das Substrat fixiert, oder aber, daß eine Doppelbindung entsteht. In bezug auf Lebhaftigkeit, Tiefe, ferner auf Beständigkeit in Licht und Luft sind die letzteren, durch chemische Umsetzung gewonnenen Farblacke im allgemeinen denen überlegen, welche ohne Hilfsreaktion durch einfache Anfärbung gewonnen sind, und es kann zweifelhaft sein, ob diese letztere Bildung

[1] Maetzel: Beitrage zur Kenntnis der Farblacke. Dissertation Dresden 1911. — Helvet. Chim. Acta. 1920 B. III. S. 90.

von Körperfarben überhaupt als eine Lackbildung im eigentlichen Sinne aufzufassen ist. Denn ihre Entstehung läßt sich in sehr vielen Fällen auf einen einfachen, durch die zufällige Gegenwart gewisser Salze bedingten Übergang des gelösten Teerfarbstoffes in eine nur vorübergehend wasserunlösliche Form zurückführen. Wird die einer Fällung ähnliche Wirkung der Salze durch einen Wasserüberschuß abgeschwächt, so geht der Teerfarbstoff meistens wieder vollständig in Lösung.

Es sei hier erwähnt, daß auch basische und saure Farbstoffe miteinander Verbindungen eingehen, sich also gegenseitig fällen können. Man macht von dieser Eigenschaft wohl zum Zwecke der Abtönung gelegentlich Gebrauch. Da aber die so entstehenden Lacke meist wenig beständig sind, so ist es ratsam, sich nur mit größter Vorsicht dieser Reaktionen zu bedienen.

Die allgemeinen, bei der Fällung der Farblacke im großen gebräuchlichen Arbeitsweisen und Apparate sind dieselben, wie sie schon bei der Fabrikation der künstlichen Mineralfarben eingehend beschrieben wurden; es wird sich aber die Angabe einiger Fingerzeige und Regeln, welche beim Lösen der Farbstoffe nutzbringend sind, als notwendig erweisen. Wie schon bemerkt, bedient man sich bei der Farblackgewinnung der wässerigen Lösungen der Farbstoffe und nur in vereinzelten Fällen wird man vor die Notwendigkeit gestellt sein, rein alkoholische Lösungen zu verwenden. Zuweilen wird man zur Erzielung einer vollkommenen Lösung zum Wasser noch größere oder geringere Zusätze von Alkohol, Essigsäure und andere machen müssen.

Von wichtiger Bedeutung ist natürlich in erster Linie die Beschaffenheit des als Lösungsmittel zu verwendenden Wassers selbst. Wegen der großen Empfindlichkeit vieler Teerfarbstoffe gegen Kalk-, Magnesium-, Eisensalze usw., ist die Anwendung sehr harten Wassers zu Lösungszwecken schon von vornherein ausgeschlossen, und wenn nicht ganz heißes Wasser zur Verfügung steht, so bedient man sich am vorteilhaftesten des Kondenswassers der Dampfleitungen bzw. destillierten Wassers. Die Lösungstemperatur soll im allgemeinen nicht mehr als 60—70° C. betragen, denn bei höheren Hitzegraden, oder gar unter längerem Sieden gelöst, verlieren manche Teerstoffe an Farbkraft oder ändern überhaupt ihre Tönung, wodurch natürlich auch die mit ihnen hergestellten Lacke entsprechend beeinflußt werden, weshalb vor einer solchen fehlerhaften Behandlung hier besonders gewarnt werden möge.

Die meisten Teerfarbstoffe sind in Wasser ziemlich leicht löslich, sie sind entweder einfach mit der ganzen vorgeschriebenen Menge heißen Wassers zu übergießen, oder sie werden in kleinen Mengen eingetragen, wobei man in beiden Fällen fortgesetzt so lange umrührt, bis vollständige Lösung eingetreten ist. Schwerer in Wasser lösliche Farbstoffe verrührt man gewöhnlich erst mit diesem, oder

mit einem Zusatz von Alkohol, Essigsäure usw. zu einem dünnen Brei, dem man dann allmählich unter stetem Umrühren die noch fehlende Menge heißen Wassers zufügt. Als Lösungsgefäße dienen hölzerne, kupferne, emaillierte, auch solche aus galvanisch verzinktem Eisenblech, Bedingung ist nur, daß die betreffenden Farbstoffe durch das Gefäßmaterial nicht angegriffen oder nachteilig verändert werden. Da die Teerfarbstoffe von den Fabriken stets in tadellos reinem Zustande geliefert werden, so ist ein Filtrieren der Lösungen meist nicht nötig.

Nach einem Knueppel durch D.R.P 18920 geschützten Verfahren sollen Farblacke und auch andere Körperfarben, die durch Fällung entstehen, in besonders fein verteilter und deckkräftiger Form gewonnen werden, wenn man die Salzlösungen durch ein senkrechtes, unten in ein horizontales Kreuz auslaufendes Rohr, das in die Flüssigkeiten eintaucht und mit Öffnungen versehen ist, mittels eines unterbrochenen Luftstromes einbläst. Während des Einblasens vermittelst eines Root-Gebläses werden die Arme gleichzeitig in drehender Bewegung erhalten. Die Fässer und Gefäße, welche die Lösungen enthalten, sind dicht verschlossen und stehen unter gleichem Druck. Die verteilende Wirkung soll noch verstärkt werden, wenn man gleichzeitig mit der einzuführenden Salzlösung eine Lösung von Oleïn in Spiritus einlaufen läßt. Die Anwesenheit des Oleïns wird außerdem die Trockenfarbe auch in höherer Leuchtkraft und tiefer in der Färbung erscheinen lassen.

Die Feinheit des Kornes der Farblacke ist nach Untersuchungen von Kühn[1] von der Temperatur, der Konzentration, der Lösungen, Dauer und Schnelligkeit des Fällungsvorganges, Bewegung der Flüssigkeit und anderen Umständen abhängig. Kühn hat auch durch exakte Messungen nachgewiesen, daß Farblacke ebenso wie auch mineralische gefällte Farben im Zustande des Entstehens feiner ausgefällt werden und sich im wässerigen Teig so erhalten, als wenn sie getrocknet worden sind.

Indem wir nunmehr in den praktischen Teil der Farblackfabrikation eintreten, ist es zum besseren Verständnis und zur leichteren Behandlung des umfangreichen Stoffes nötig, nach einem bestimmten systematischen Gange vorzugehen. Am zweckmäßigsten hat sich hierbei die Zusammenfassung der zahlreichen Teerfarbstoffe in einzelne Gruppen nach ihren gemeinschaftlichen Fällungsmethoden erwiesen, weshalb auch hier diese Einteilung beibehalten werden soll.

Man unterscheidet folgende Hauptfällungsmethoden:

1. Teerfarbstoffe, welche mit Chlorbaryum fällbar sind, zu denen vorwiegend sämtliche sauren Teerfarbstoffe gehören.

---

[1] Ztschr. f. Angew. Chemie 1915. Aufsatzteil.

2. Teerfarbstoffe, welche mit Bleisalzen (Bleiacetat, Bleinitrat) ausfallen, zu denen die Resorcinfarbstoffe: Eosin, Erythrosin, Phloxin, Rose bengale zu rechnen sind.

3. Teerfarbstoffe, welche durch Tannin allein, oder durch Tannin-Brechweinstein (Antimonsalz) gefällt werden, zu denen vorwiegend sämtliche basischen Teerfarbstoffe zu zählen sind.

4. Farbstoffe, welche von kieselsäurehaltigem Material (Ton, Grünerde, Ocker, Umbra usw.) direkt aufgenommen werden, und deren Vertreter wiederum ausschließlich die basischen Teerfarbstoffe sind.

5. Farbstoffe auf Tonerde (Aluminiumoxyd, Al_2O_3) fällbar. Hierher gehören ausschließlich die Rosanilin- und Alizarinfarbstoffe.

6. Bei der Fällung direkt erzeugte Farbstoffe: Kuppelungs- oder Eisfarben, Diazofarbstoffe.

Bei dieser Aufstellung muß bemerkt werden, daß es auch Ausnahmen gibt insofern, als Farbstoffe einer bestimmten Gruppe durch Lackbildner einer anderen gefällt werden können, wie z. B. einzelne Azofarbstoffe, die quantitativ vollkommen mit Bleisalzen fällbar sind, und umgekehrt basische Farbstoffe, die unter gewissen Bedingungen wieder mit Chlorbaryum brauchbare Lacke bilden oder doch wenigstens von den Chlorbaryum- und Bleilacken nachträglich ohne weiteres Fällungsmittel bis zu einer bestimmten Menge aufgenommen und gebunden werden: Fuchsin, Rhodamin, Brillantgrün, Methylviolett usw. Auf diese Weise entstehen die Misch- oder Kombinationslacke, deren Anzahl eine ganz erhebliche ist, und die aus diesem Grunde in der modernen Farblackfabrikation eine zuweilen wichtigere Rolle spielen, als die aus einem Farbstoff und nach einer der oben angeführten Fällungsmethoden gewonnenen Farblacke.

Es kann selbstverständlich nicht daran gedacht werden, hier eine umfassende Zusammenstellung genau abgefaßter Fällungsvorschriften für allerlei verschiedene Farblacke zu geben. Es wird vielmehr nur möglich sein, einzelne Beispiele anzuführen, welche die Arbeitsweise und die Zusammenstellung der einzelnen Lösungen, die Menge und Art der festen Zusätze usw. und etwaige Vorteile bei der Fabrikation erkennen lassen. Die sich für die verschiedenen Fabrikationen ergebenden Abweichungen lernt man in der Praxis sehr bald beurteilen. Wer einen ihm bis dahin unbekannten Farbstoff in die Hand bekommt, erhält außerdem von den liefernden Farbenfabriken jederzeit ausführliche Mitteilungen und Anweisungen über die günstigsten Fällungsverfahren. Wir beschäftigen uns hier nur mit den Farblacken, die als Körperfarben in der Technik gebraucht werden.

Wenn wir schon S. 699 erwähnten, daß den Farblacken einzelne von ihnen geforderte Eigenschaften, unter diesen besonders ihre mehr

oder minder große Deckfähigkeit[1], durch die entsprechende Zusammenstellung der Substrate erteilt werden, so ist nunmehr hier weiter zu bemerken, daß — abgesehen von der Erzielung eines bestimmten Farbtones — alle übrigen Eigenschaften des Lackes, wie Widerstandsfähigkeit gegen Licht, Alkalien, schwache Säuren, Sprit usw., der Hauptsache nach durch die Eigenart des färbenden Prinzipes, d. h. also eines oder mehrerer Teerfarbstoffe, entweder ausschließlich oder zum größten Teil bedingt sind. Hieraus geht hervor, daß sich neben der Möglichkeit ihrer gleichzeitigen oder kombinierten Fällungsweise die zu wählenden Farbstoffe in ihren Eigenschaften gegenseitig ergänzen müssen, um einen bestimmten Ansprüchen gerecht werdenden Farblack zu bilden. Es ist daher die genaue Kenntnis der Teerfarbstoffe das erste Erfordernis zur Erzielung günstiger Ergebnisse.

Bei der großen Anzahl der Teerfarbstoffe ist die Möglichkeit ihrer kombinierten Fällung eine überaus mannigfaltige, ja man kann sagen, fast unbeschränkte geworden, und wird in der modernen Farbenfabrikation nicht nur im Sinne der vorstehenden Ausführungen benützt, sondern hauptsächlich wohl auch dazu, der nie rastenden Konkurrenz durch die oft sogar widersinnigsten Zusammenstellungen die Nachahmung der betreffenden Fabrikate zu erschweren.

Um dem Leser ein Beispiel eines kombinierten Farblackes zu geben, greifen wir einen gewöhnlichen Marronlack, wie er in der Tapetenfabrikation benützt wird, heraus. Als Grundlack — wenn man so sagen kann — dient hierzu fast ausschließlich ein Ponceaulack, dessen Herstellung in den Grundzügen auch S. 729 erwähnt ist und, nach unserer vorstehenden Einteilung der Hauptfällungsmethoden, unter Verfahren 1 gehört. Nach seiner vollständigen Ausfällung mit Chlorbaryum wird diesem von Natur aus hochroten Lack zur Überführung in die dunklere, bläuliche oder bräunliche Marronnüance weiter eine Fuchsinlösung zugesetzt, die, je nach ihrer Menge, entweder sofort vollkommen aufgenommen wird, oder aber, wenn sie im Überschusse bleibt, noch nachträglich niedergeschlagen werden muß. Da nun das Fuchsin zu den basischen Teerfarbstoffen gehört,

[1] Es wurde neuerdings in der Fachliteratur darauf hingewiesen, daß es nicht angängig sei, von „deckenden" Farblacken zu sprechen, da die Bezeichnung „Lack" genau nur auf lasierende Malmittel angewendet werden könne. Wir können dieser Auffassung nicht beitreten. Denn der Verbrauch der Farblacke mit den verschiedensten Bindemitteln ist heute ein so erheblicher und vielseitiger geworden, daß es zu neuen Verwirrungen führen mußte, wenn ihre Benennung ausschließlich auf die in der Kunstmalerei geforderten Eigenschaften begründet wurde. Alle mit Leinölfirnis lasierenden Farblacke können, ohne daß ihre Zusammensetzung eine andere zu werden braucht, sehr wohl in anderen Bindemitteln ausgezeichnete Deckfarben bilden. Mit Rücksicht auf die ganz allgemein gehaltene Behandlung der Körperfarben in diesem Buche müssen wir daher ihre lasierende Eigenschaft als einen unter gewissen Bedingungen auftretenden geringeren Grad von Deckfähigkeit ansehen und die Bezeichnung „deckende" Farblacke beibehalten.

so gelangt zu seiner endgültigen Fällung auf den Ponceaulack das unter 3 genannte Tannin-Brechweinsteinverfahren zur Anwendung. Die Färbung und Lebhaftigkeit des so gewonnenen Marronlackes hängen nun von sehr zahlreichen Umständen ab, denn je nachdem zur Herstellung des Grundlackes ein bläuliches oder gelbliches Ponceau, oder auch — was häufig geschieht — ein reines Orange, oder alle zusammen verwendet wurden, ergänzen sich diese Farben mit dem schließlich zugefügten Fuchsin zu bläulich-, bräunlich- oder tiefbraunroten Farbtönen, die, wenn der Lack außerdem noch auf ein oder mehrere mechanisch beigemischte Substrate gefällt ist, auch noch wesentlich durch deren Eigenart beeinflußt sein können. Anderseits besteht aber auch noch die Möglichkeit, die Färbung des Marronlackes durch gleichzeitige Fällung der Fuchsinlösung zugesetzter anderer basischer Farbstoffe, wie Methylviolett, Brillantgrün usw. nach Belieben ins Bläuliche oder Bräunliche zu wandeln, und man ersieht aus allem, wie schwierig es unter Umständen sein kann, einen als Muster vorliegenden kombinierten Farblack in allen seinen Eigenschaften nachzuahmen, um so mehr, als immer zuverlässige Untersuchungsmethoden zum sicheren Nachweis von Farbstoffen, besonders wenn mehrere gleichzeitig nebeneinander in einem Lack auftreten, gegenwärtig noch nicht festgelegt sind. Der Fachmann ist bei solchen Arbeiten vor allem auf seinen durch Übung geschärften Blick und einen lebhaften Kombinationssinn angewiesen.

I. Die mit Chlorbaryum gefällten Farblacke.

a) Gelbe Farblacke.

Unter den Farblacken sind es die gelben, welche als selbständige Körperfarben nur vereinzelt in der Mal- und Anstrichtechnik verwendet werden, denn die vorzüglich lichtechten, hochdeckenden und feurigen Bleichromate bilden, hauptsächlich auch ihres billigeren Preises wegen, hier ein Konkurrenzprodukt, das in den meisten Fällen unbedingt vorgezogen werden muß. Außer für den Leim- und Lackanstrich (Chromgelb- und Schüttgelbimitationen) finden die aus den neueren, sehr echten gelben Teerfarbstoffen hergestellten Farblacke nur noch in den graphischen Gewerben eine ausgedehntere Verwendung, und zwar sind es hauptsächlich die lasierenden Eigenschaften dieser Farblacke, welche hier für eine Bevorzugung gegenüber den früher verwendeten Blei- und Zinkchromaten sprechen. Dagegen haben sich dieselben Farben, infolge ihres hohen Preises, in anderen Industriezweigen, wie z. B. der Buntpapier- und Tapetenfabrikation, bis auf einige wenige seither nicht einführen lassen.

Viel häufiger begegnen wir jedoch den gelben Farblacken, deren Tonskala im Vergleich zu derjenigen der roten, blauen und violetten Farblacke übrigens nur eine wenig umfangreiche ist, als Bestandteil

der reingrünen und mehr noch der olivgrünen Farblacke, die durch sie ganz wesentlich an Lebhaftigkeit und Tiefe bzw. Wärme des Tones gewinnen.

Von den sauren gelben Teerfarbstoffen kommen das Chinolingelb, das Naphtholgelb, das Papier-, Viktoria-, Dianil-, Astacin- und Azogelb, und in neuerer Zeit das Pigmentchlorin, Pigment- und Heliochromgelb, Helioechtgelb, das Normalgelb, Pigmentechtgelb, Oxydianilgelb, das Litholgelb usw. für die Farblackgewinnung in Betracht. Von diesen fallen Chinolin-, Papier-, Azogelb und einzelne Marken von Dianil-, Oxydianil-, Normal- und Pigmentechtgelb schon mit Chlorbaryum allein quantitativ vollkommen aus, während das Naphtholgelb und seine Synonyma, sowie einige Marken des Normalgelbes, noch mehr aber das Astacingelb nur bei der gleichzeitigen Entstehung von Tonerdehydrat und Baryumsulfat vollständig auf diese niedergeschlagen werden können. Die Filtrate der Lacke sind jedoch mit wenigen Ausnahmen, trotz der vollständigen Fällung der Farbstoffe, stets gelblich gefärbt, ebenso die Waschwässer, ein Zeichen, daß diese Farblacke nicht als genügend wasserecht gelten können. Eine besondere Beachtung verdienen in der Farblackfabrikation das Normalgelb 3 GL und 5 GL der Höchster Farbwerke, das auf Tonerde bzw. Tonerde-Blanc-fixe-Substrat mit Chlorbaryum oder anderen Barytsalzen gefällt, gelbe transparente Lacke von reinstem Grünstich liefert, die sich in hervorragender Weise für den Dreifarbendruck eignen. Diese Lacke zeichnen sich nicht nur durch ihre vorzügliche Lichtbeständigkeit aus, sondern sie besitzen auch einen bedeutenden Grad von Wasserechtheit.

Pigmentchlorin, Pigment- und Heliochromgelb, sowie Litholgelb sind in Wasser unlöslich und werden nur in Teigform geliefert und verwendet.

Bei ihrer Verarbeitung erfordern Chinolin- und Azogelb auf je 1 Teil Farbstoff 100 Teile Wasser, die übrigen jedoch nur 50 Teile zu ihrer vollständigen Lösung, und dieser Umstand erklärt hinlänglich die leichtere Fällbarkeit der beiden erstgenannten Farbstoffe mit Chlorbaryum, und die größere Wasserechtheit der mit ihnen gewonnenen Lacke. Naphthol- und Astacingelb lassen sich unter den vorhin angeführten Bedingungen dagegen ungleich schwieriger fällen, und eine vollständige Fällung tritt, namentlich wenn man kräftiger wirkende Farblacke erzielen will und demnach mit entsprechend größeren Farbstoffmengen arbeiten muß, meistens erst nach längerer Zeit und unter fortgesetztem Umrühren der Flüssigkeiten ein.

Ist aber die Bindung auch dann noch eine mehr oder weniger unvollkommene, so kann man das gewünschte Ziel nur durch Nachfällen mit geringen Mengen von Chlorbaryum, Soda oder Tonerdesulfat entweder je allein, oder mit zweien davon, oder mit allen dreien zusammen erreichen. Zu diesem Zwecke teilt man das Filtrat einer

vom Ansatze gezogenen Probe in drei Teile und prüft, ob auf Zusatz einer der genannten Salzlösungen zu je einem Filtratteile noch ein Niederschlag entsteht, und ob damit eine vollkommene Fällung des Farbstoffes verbunden ist. Gelangt man auf diese Weise nicht zum Ziele, so wiederholt man den Versuch mit den Lösungen zweier Salze, also entweder mit Chlorbaryum und Soda, Tonerdesulfat und Soda, oder Chlorbaryum und Tonerdesulfat, und bei ungenügendem Ausfall schließlich mit allen dreien zusammen, worauf das Ergebnis dieser Vorversuche mit gemessenen Salzlösungen auf den ganzen Ansatz zu übertragen ist. Es wäre jedoch ein Irrtum, wenn man erwarten wollte, daß bei dem nächsten ganz gleichen Ansatz durch Hinzufügen der mittels der beschriebenen Nachfällung gefundenen Salzmengen zu den ursprünglich angewendeten Gewichtsmengen der entsprechenden Rohmaterialien nunmehr eine vollständige Bindung des Farbstoffes einträte, denn dies ist, auch abgesehen von dem Falle, daß gleich anfangs eine fehlerhafte Berechnung der Materialmengen vorlag, meistens nicht der Fall und es muß vielmehr trotzdem eine neuerliche Nachfällung in der genau gleichen Weise und oft sogar in denselben Mengen erfolgen. Da diese eigentümliche Erscheinung, für die eine stichhaltige Erklärung vorerst nicht gegeben werden kann, auch bei der Fällung anderer Säurefarbstoffe sehr häufig auftritt, so geschieht ihrer gleich an dieser Stelle ausführlicher Erwähnung, um nicht später in Wiederholungen verfallen zu müssen.

Infolge der direkten Lackbildung des Chinolin- und Azogelbes mit Chlorbaryum lassen sich diese Farbstoffe ohne weitere Zusätze entweder einzeln oder unter sich in bestimmten Mengenverhältnissen gemischt, zur Herstellung einfacher und billiger Farblacke verwenden, indem man sie auf ein beliebiges farbloses Substrat, wie Schwerspat, Kaolin, gewöhnliche Tone, Lenzin, Zinkweiß, Lithopone usw. mit einer Chlorbaryumlösung niederschlägt. Für feinere Lacke, die in der Tapeten- und Buntpapierfabrikation, trocken oder in Teigform Verwendung finden sollen, wählt man als Substrate Blanc fixe und Tonerdehydrat, denen man zur Verbilligung der damit hergestellten Lacke höchstens noch Schwerspat und Kaolin, seltener Kreide, Lenzin oder Stärke zumischt.

Als Beispiel für die erstere Art von Lacken können folgende Materialverhältnisse dienen:

1. 100 Schwerspat (oder Kaolin, Ton usw.),
   1—5 Chinolingelb (1 : 100 Wasser),
   2—10 Chlorbaryum (1 : 10 Wasser).
2. 100 Schwerspat (oder Kaolin, Ton usw.),
   1 Chinolingelb } (1 : 100 Wasser),
   1 Azogelb }
   2—3 Chlorbaryum (1 : 10 Wasser) usw.

Die Fällung auf Tonerdehydrat und Blanc fixe wird meistens in

der Weise vorgenommen, daß man Tonerdesulfat in der 40fachen Menge heißen Wassers löst und hierzu unter lebhaftem Rühren eine Lösung von kalzinierter Soda in der 10fachen Menge Wasser langsam zufließen läßt. Es entsteht zunächst ein Gemenge von Tonerdehydrat und Natriumsulfat, dem man unter beständigem Umrühren den in der 100fachen Menge heißen Wassers (von 50—60° C.) gelösten Farbstoff und danach die warme Chlorbaryumlösung (1 : 10) zufügt, wobei das Rühren so lange fortzusetzen ist, bis sich die vollständige Bindung des Farbstoffes feststellen läßt, was aber oft stundenlang dauern kann. Ob die Fällung eines Farblackes vollständig ist, stellt man in derselben Weise durch Tüpfelproben auf Filtrierpapier fest, wie wir das früher schon angeführt haben. Ein Tropfen des aufgerührten Bottichinhaltes darf auf dem Papier nur einen scharfgeränderten Farbfleck geben, die austretende Wasserzone muß farblos sein, ist sie es nicht, so ist noch ungefällter Farbstoff in Lösung. Die aufzuwendende Chlorbaryummenge ist in jedem Einzelfalle verschieden und richtet sich nach der Menge des zu fällenden Farbstoffes und zwar auch insofern, als außer zur Fällung des neben dem Tonerdehydrat vorhandenen Natriumsulfates noch eine bestimmte Menge Chlorbaryum zur Bindung des Farbstoffes vorgesehen werden muß.

Beispiel: 20 Tonerdesulfat (1 : 40),
10 Soda, kalziniert (1 : 10).
5—10 Farbstoff (1 : 100 bzw. 1 : 50),
34—50 Chlorbaryum (1 : 10).

Das Auswaschen der so gewonnenen Lacke geschieht in der üblichen Weise, wird aber in dem vorliegenden Falle wohl kaum bis zur vollständigen Entfernung des Chlornatriums fortgesetzt, da, wie schon bemerkt, die gelben Lacke nur wenig wasserecht sind und durch zu häufiges Auswaschen an Tiefe bedeutend verlieren würden. Wenn die Farbstoffe nur in mangelhafter Wasserbeständigkeit gefällt werden, die Waschwasser also nicht farblos ablaufen — man nennt das in der Praxis „Bluten" der Farbe — so kann man dieser Erscheinung bis zu einem gewissen Grade auch dadurch entgegenwirken, daß man dem Waschwasser jedesmal geringe Mengen — etwa 1 kg — des Fällungsmittels, hier also Chlorbaryum, hinzufügt. Dies Verfahren ersetzt, wenn auch unvollkommen, den geschilderten Nachfällungsprozeß. Die Erscheinung des Blutens tritt um so kräftiger auf, je salzfreier die Waschwasser werden.

Als basischer Farbstoff kommt zu der Herstellung von gelben Farblacken ausschließlich das Auramin in Betracht. Obgleich es mit Tannin und Antimonsalz, sowie mit Harzseife, Kasein usw. meist vollkommen (zum Teil auch wasserecht) fällbar ist, macht man von diesen Verfahren gegenwärtig nur noch in ganz vereinzelten Fällen Gebrauch, man bewerkstelligt vielmehr seine Bindung weitaus häufiger mit weißen oder gefärbten natürlichen Tonarten (Kaolin, Fixier-

ton, Grünerde usw.), die mitunter eine ganz beträchtliche Menge davon direkt und ohne Fällungsmittel aufzunehmen imstande sind. Die Bindungen sind meistens vollkommen wasserecht, und die erzielten Körperfarben zeichnen sich nicht nur durch eine größere Lebhaftigkeit aus, sondern sind auch weit lichtbeständiger als die mit Tannin und anderen Fällungsmitteln hergestellten Auraminlacke. Die Bindung des Auramins auf kieselsäurehaltigen Materialien wird unter Verfahren IV eingehender beschrieben werden.

b) Orangerote Farblacke.

Die in Vorstehendem beschriebenen Fällungsmethoden und Verhältnismengen der Rohstoffe können mit in vereinzelten Fällen ganz unbedeutenden Abweichungen auch für die Lackbildung der orangeroten Teerfarbstoffe gelten, und wir dürfen uns somit hier auf die Angaben der Charakterverschiedenheit der einzelnen Glieder dieser Gruppe, soweit sie für die Farblackgewinnung von Belang sind, beschränken.

Im allgemeinen werden so ziemlich alle im Handel befindlichen Orangemarken zur Herstellung von Farblacken verwendet; wegen seiner Billigkeit wird jedoch das von allen Farbwerken nahezu in gleicher Qualität und Stärke gelieferte Orange II allen anderen vorgezogen, da man damit bei richtiger Behandlung Farblacke von großer Schönheit und mitunter recht befriedigender Echtheit erzielen kann. Außer diesem Farbstoffe sind für gewisse Orangelacke noch Orange R, Orange O, Echtorange O, sowie für reinere Farbtöne der vorwiegend im graphischen Drucke gebrauchten Lacke, Brillantorange G und R von Bedeutung, während die übrigen von diesen abweichend getönten orangen Teerfarbstoffe, wie Helio-Orange, Pluto-Orange, Mandarin, Lackorange und andere nur in ganz besonderen Fällen, auf die hier natürlich nicht näher eingegangen werden kann, zur Verwendung kommen.

Die sämtlichen hier genannten Orangemarken sind in heißem Wasser leicht löslich (1 : 50) und werden mit Chlorbaryum allein in ganz geringen Ausnahmen und unter bestimmten Bedingungen quantitativ vollständig gefällt. Die meisten liefern feurige Lacke aber nur dann, wenn die Fällung bei höherer Temperatur (60—70° C.) vorgenommen wird, doch hat auch bei manchen Orangemarken die höhere Temperatur nur günstigen Einfluß auf die Schönheit des entstehenden Lackes, während vollkommene Bindung des Farbstoffes erst allmählich, beim Erkalten des Ansatzes, eintritt.

Obgleich — wie bemerkt — Chlorbaryum schon allein die meisten orangen Teerfarbstoffe vollständig ausfällt, macht man von dieser wegen ihrer Einfachheit jedenfalls sehr naheliegenden Fällungsweise doch selten Gebrauch und nimmt die Lackbildung, selbst für ganz gewöhnliche Farblacke, zum mindesten unter gleichzeitiger Ent-

stehung von Blanc fixe vor, denn die Bindung des Farbstoffes mit diesem Körper scheint nicht nur fester und wasserechter zu sein, sondern der erzielte Lack zeichnet sich in allen Fällen vor jenem, durch direkte Fällung erhaltenen, auch durch größere Reinheit des Tones aus, ohne daß dessen Farbtiefe durch die Gegenwart des Baryumsulfates, vorausgesetzt, daß es nicht in allzu bedeutender Menge entsteht, wesentlich beeinflußt würde. Noch auffälliger tritt jedoch diese Tatsache in Erscheinung, wenn man, wie dies für die feineren Orangelacke geschieht, neben Blanc fixe noch Tonerdehydrat mit entstehen läßt, in welchem Falle die Bindung des Farbstoffes eine so vollkommene sein kann, daß das Filtrat des Lackes absolut farblos ist, ein Zustand, der bei der gemeinschaftlichen Fällung des Farbstoffes mit Blanc fixe allein nur höchst selten auftritt. Auch hier kann es nämlich vorkommen — hauptsächlich wenn man im Vergleich zur entstehenden Baryumsulfatmenge mit sehr bedeutenden Quantitäten von Farbstoff zu arbeiten hat —, daß die endgültige Bindung des Farbstoffes durch Nachfällen mit einem der angewendeten Salze zu unterstützen ist, obgleich die berechnete Chlorbaryummenge, abgesehen von derjenigen, welche zur Umsetzung des Natriumsulfates vorgesehen wurde, unter gewöhnlichen Bedingungen schon allein zur völligen Fällung ausreichen müßte. Dieser Umstand tritt jedoch nur bei einigen Marken von Orange II auf, die übrigen und unter diesen namentlich Echtorange O, Orange R, Brillantorange G und R lassen sich bei allerdings in jedem Einzelfalle voneinander abweichenden Gewichtsverhältnissen meist in vollkommenster Weise fällen.

Als typisches Beispiel der Orangefällung für gewöhnliche Lacke können folgende Materialverhältnisse dienen:

100	Schwerspat (für Deckfarben gemischt mit Zinkweiß, Lithopone usw.),
5	Glaubersalz, kristallisiert in 50 Wasser,
3—5	Farbstoff, gelöst in 150—250 Wasser,
8—10	Chlorbaryum, kristallisiert in 80—100 Wasser.

Eine etwaige Nachfällung wird gewöhnlich mit 0,5—1,5 Glaubersalz vorgenommen und erreicht.

In manchen Fällen empfiehlt sich gerade bei den Orangefarbstoffen die Tonerde-Natronmethode, mit der sehr lebhafte Lacke erzielt werden.

c) Rote Farblacke.

Im Vergleich zu den bisher besprochenen gelben und orangen Farblacken ist die Anzahl der roten eine unverhältnismäßig größere, und wenn die technische Verwendung jener nur eine sehr beschränkte genannt werden muß, so ist der Verbrauch, und dementsprechend

auch die Fabrikation der roten Farblacke eine so umfassende, daß die übrigen, z. B. die blauen und violetten in dieser Hinsicht auch nicht annähernd mit ihnen wetteifern können. Die in Betracht kommenden Teerfarbstoffe sind in erster Linie die sogenannten Azofarbstoffe, welche in der Technik und im Handel mit dem Sammelnamen „Ponceaus" bezeichnet und der Färbung nach vom hellsten Scharlachrot bis zum tiefsten und bläulichsten Bordeauxton geliefert werden. Auch diese Farbstoffe sind in Wasser meist leicht löslich und werden aus ihren Lösungen fast sämtlich mit Chlorbaryum quantitativ vollkommen gefällt. Bei der fabrikatorischen Fällung kommen so ziemlich alle erdenklichen Ausführungen des Chlorbaryumverfahrens zur Anwendung, wobei entweder die physikalische oder chemische Eigenart des betreffenden Farbstoffes oder die Leuchtkraft des zu erzielenden Lackes den Ausschlag gibt.

Zur leichteren und übersichtlicheren Fassung des verwickelten Stoffes wird es von Nutzen sein, zuerst die technisch möglichen, sich als technisch und wirtschaftlich vorteilhaft erweisenden, entweder unter sich abweichenden oder durch das verschiedenartige Verhalten anscheinend ganz gleich beschaffener Farbstoffe unterschiedliche Ergebnisse liefernden Methoden der Chlorbaryumfällung einer näheren Betrachtung zu unterziehen, bevor auf die einzelnen Farbstoffe selbst und die mit ihnen erzielten Lacke übergegangen wird.

Das eigentliche Tonerdesulfat-Chlorbaryumverfahren, bei welchem die schwefelsaure Tonerde zuerst mit Soda, und danach das hierbei freiwerdende Natriumsulfat zugleich mit dem Farbstoff durch Chlorbaryum gefällt werden, findet zur Bereitung der roten Farblacke zwar die häufigste Anwendung, ist aber doch nicht für alle Azofarbstoffe zulässig, da sich manche auf diese Weise entweder überhaupt nicht oder nur sehr schwierig vollkommen niederschlagen lassen, oder wenn dies auch der Fall ist, mitunter auffallend bräunlich getönte Lacke bilden. Diese Fehlfärbung tritt jedoch bei fast allen nach dieser Methode gefällten Azofarbstoffen unbedingt ein, wenn die Salzlösungen bei der Fällung zu konzentriert gehalten wurden, bei anderen aber auch in verdünnteren Lösungen, und wieder bei anderen, selbst wenn die abgeschiedenen Lacke genügend salzfrei gewaschen sind, noch während ihres Verweilens im Trockenraume. Überhaupt sind die nach dieser Methode bereiteten Azofarblacke während der Zeit ihres Austrocknens in künstlich geheizten Trockenräumen zuweilen großen Veränderungen unterworfen, namentlich, wenn die Temperatur unregelmäßig oder dauernd zu hoch gehalten wurde. Man bedient sich dieses jedenfalls billigsten Verfahrens daher vorwiegend nur zur Herstellung solcher roter Farblacke, welche in Teigform zur Verwendung kommen. Hierbei spielt jedoch auch die Fällungstemperatur eine sehr wesentliche Rolle. Während nämlich nur einige wenige Ponceaulacke, sehr heiß (90° C.) gefällt, anscheinend an Lebhaftigkeit gewinnen, werden die meisten unter den-

selben Bedingungen fahler, ja sogar vollständig mißfarbig, hauptsächlich auch dann, wenn daneben gleichzeitig mit zu konzentrierten Salzlösungen gearbeitet wird. Es gilt daher nicht nur für diese Fällungsweise, sondern auch für die nachher zu besprechenden als Hauptregel, die Fällung in möglichst verdünnten Lösungen und bei niedriger, 40° C. nicht überschreitender Temperatur vorzunehmen. Da nun aber das für die Teigfarben am besten geeignete Tonerdehydrat einerseits nur bei sehr hohen Temperaturen (Siedehitze) gewonnen werden kann, anderseits aber die Fällung des Farbstoffes unter 40° C. stattfinden soll, so hilft man sich gewöhnlich zur Erfüllung dieser Bedingungen in der Weise, daß man die Tonerdesulfat- und Sodalösung in heißem Zustande vereinigt, nach genügendem Umrühren die warme Farbstofflösung zufügt, das Gemisch mit einer größeren Menge kalten Wassers verdünnt und mit kalter Chlorbaryumlösung ausfällt. Die Bindung der Farbstoffe geht in manchen Fällen nur äußerst langsam vor sich, was einesteils in der Eigenart der betreffenden Farbstoffe begründet, anderseits aber auch eine Folge der großen Verdünnung sein kann, bei welcher die Fällung vorgenommen wird. Es ist deshalb stets geboten, auch noch nach vollendeter Fällung das Umrühren geraume Zeit fortzusetzen.

Beim Alaun-Chlorbaryumverfahren treten an Stelle des Tonerdesulfates äquivalente Mengen kristallisierten Alauns, während die übrigen Materialien sowie die angeführten Hantierungen, die zu beobachtenden Regeln und die Flüssigkeitsverhältnisse dieselben bleiben. Für die größere Lebhaftigkeit der roten Farblacke soll es ratsam sein, entsprechende Mengen von Kristallsoda statt der kalzinierten Soda zu verwenden, eine Annahme, welche aber nur für einige wenige rote Azofarbstoffe zutreffend sein dürfte. Tatsache ist jedoch, daß die nach dem Alaunverfahren, namentlich aus großer Verdünnung hergestellten Farblacke nicht nur in der Tönung zarter und mitunter feuriger ausfallen, als die nach dem Tonerdesulfatverfahren gewonnenen, sondern nach dem Trocknen gewöhnlich auch eine weichere Beschaffenheit, auffallende Leichtigkeit und größere Deckkraft zeigen, weshalb sie sich zu gewissen graphischen Arbeiten ganz besonders eignen. Selbstverständlich berechnet sich die Anwendung des Alauns statt der schwefelsauren Tonerde dem Preise nach wesentlich höher, hauptsächlich auch, wenn man sich daneben noch der Kristallsoda bedient, und das Verfahren kann darum für die Herstellung von Tapetenlacken nur dann Bedeutung haben, wenn mit dem Tonerdesulfatverfahren eine vollkommene Fällung der Farbstoffe nicht erzielt werden kann.

In neuerer Zeit kommt auch das Tonerdesulfat-Kalkverfahren, wie wir es hier nennen wollen, zur Fällung gewisser roter Azofarbstoffe immer mehr in Aufnahme. Es besteht — wie schon S. 704 erwähnt — in der Zersetzung der schwefelsauren Tonerde durch Ätzkalk in Form einer frisch bereiteten, sehr reinen Kalkmilch,

wobei sich neben Tonerdehydrat bestimmte Mengen von Calciumsulfat abscheiden, die, wenn sie durch das in der Fällung nachfolgende Chlorbaryum nicht vollständig in Blanc fixe übergeführt werden, dem entstehenden trockenen Lacke eine sehr lockere und weiche Beschaffenheit erteilen. Es scheint übrigens, daß auch das so gewonnene Tonerdehydrat wesentlich anders beschaffen ist als das mit den Alkalicarbonaten gefällte, denn es ist kaum anzunehmen, daß die betreffenden Farblacke den verhältnismäßig immerhin geringen Mengen von Calciumsulfat ihre geringe spezifische Schwere und weiche Beschaffenheit allein verdanken sollten. Allerdings muß zuweilen auch bei diesem Verfahren die Bindung mancher Azofarbstoffe durch einen gewissen Zusatz von Türkischrotöl unterstützt werden, dessen günstige Einwirkung auf die erwähnten physikalischen Eigenschaften des trockenen Farblackes nicht unberücksichtigt bleiben darf.

Im allgemeinen kann man behaupten, daß sich das in Rede stehende Verfahren nicht durch besondere Sicherheit des Erfolges auszeichnet, denn wenn die vorgeschriebenen Verdünnungsverhältnisse der Lösungen nicht ganz genau eingehalten werden können, findet die Abscheidung des Tonerdehydrates leicht in klumpiger oder doch griesartiger Form statt; die Farbstoffe werden dadurch ungleichmäßig gebunden, und die Lacke selbst bilden nach dem Trocknen unzusammenhängende, sandige Massen. Ist dazu der Azofarbstoff noch sehr empfindlich, wie z. B. Baumwollscharlach, so tritt leicht Bräunung des Farbtones ein, um so mehr, als die Bindung des Farbstoffes zuweilen noch durch längeres Kochen unterstützt werden muß. An Stelle des Ätzkalkes läßt sich in vielen Fällen weit vorteilhafter reine geschlämmte Kreide verwenden, die wegen ihrer stets gleichbleibenden Zusammensetzung ein bequemeres und zugleich sichereres Arbeiten gestattet, und darum auch immer gleich günstige Ergebnisse erwarten läßt.

Außer diesen drei Hauptfällungsverfahren kommen bei der Bindung der roten Azofarbstoffe noch einige andere Methoden zur Anwendung, die jedoch nur von untergeordneter Bedeutung sind und deshalb hier nur erwähnt werden sollen. Die eine ist die bereits S. 707 beschriebene, auf der Bildung von phosphorsaurer Tonerde beruhende sogenannte „Phosphorsäurefällung", eine zweite gründet sich auf die Herstellung von Baryumcarbonat aus Soda und Chlorbaryum, wobei der Farbstoff gleichzeitig mit gefällt wird. Ein großer Nachteil dieses letzteren Verfahrens besteht darin, daß hier der Farbstoff unter jeder Bedingung längere Zeit mit der freien Sodalösung in Berührung bleiben muß, ein Umstand, welcher bei der Empfindlichkeit einzelner Azofarbstoffe gegen Alkalien oft schon allein genügt, um die Erzielung feuriger Farblacke von vornherein in Frage zu stellen.

Schließlich sei noch bemerkt, daß die nach dem einen oder

anderen der oben beschriebenen Verfahren hergestellten Farblacke durch wiederholtes Auswaschen bedeutend an Lebhaftigkeit gewinnen können, weshalb diese Behandlung niemals unterlassen werden sollte, um so weniger, als die meisten Azofarbstoffe ziemlich wasserechte Fällungen bilden, die das Auswaschen durch verhältnismäßig rasches Absetzen wesentlich erleichtern.

Für die einfacheren Ponceaulacke kommen die sämtlichen Ponceaufarbstoffe, wie sie gegenwärtig von allen Teerfarbwerken in fast gleicher Schönheit und Stärke geliefert werden, entweder für sich allein oder in beliebigen Mengenverhältnissen untereinander gemischt, in Betracht, und die mit ihnen erzielten Lacke besitzen — die gleiche Fabrikationsweise vorausgesetzt — außer geringen Unterschieden in der Färbung und Ausgiebigkeit, durchweg dieselben physikalischen Eigenschaften. Da ihre Herstellung bei Befolgung der oben angeführten Regeln keine besonderen Schwierigkeiten bietet, so wird es sich bei der Nachahmung vorliegender Muster meist nur um die richtige Auswahl der passend getönten Ponceaumarken handeln, die um so leichter zu treffen sind, als in ihrer Handelsbezeichnung ein bestimmtes einheitliches System herrscht, das die zahlreichen Glieder dieser Farbstoffgruppe in ganz genauer Weise nach ihren Abstufungen in der Färbung ordnet. Danach unterscheidet man: Ponceau G, 2 G, Ponceau R, 2 R, 3 R, 4 R, 5 R und 6 R, wobei die Buchstaben G die gelblichen, R die rötlichen Färbungen, und die Zahlen 2, 3 usw. den steigenden Grad der Abtönungen bezeichnen. (In demselben Sinne wird B für blaustichige Tönungen verwendet.) Von diesen Farbstoffen sind Ponceau GG, G, R, 2 R und 3 R nach sämtlichen vorhin beschriebenen Fällungsmethoden in jedem Verhältnis leicht und vollständig mit Chlorbaryum fällbar, doch sei bemerkt, daß die Färbungen der erzielten Farblacke stets einen Ton bläulicher ausfallen, als die entsprechenden Farbstofflösungen, bei durchscheinendem Lichte betrachtet, erwarten lassen. Am auffallendsten tritt dieser Unterschied bei den Lacken mit Ponceau 3 R in Erscheinung. Ponceau 4 R, 5 R und 6 R sind dagegen nur unter ganz bestimmten Bedingungen, und auch dann noch äußerst schwierig vollkommen fällbar, Ponceau 4 R gibt wenig brauchbare Lacke. Zu erwähnen ist, daß die Ponceausorten von 3—6 R, also bei steigender Blautönung, ganz erheblich an Ausgiebigkeit abnehmen und die damit gewonnenen Farblacke im Preise wesentlich höher einstehen, um so mehr noch, als auch der Handelswert dieser Farbstoffe gegenüber den gelblich gefärbten ein ziemlich hoher ist, und dies mag mit der Hauptgrund sein, daß sie nur ausnahmsweise zur Farblackgewinnung herangezogen werden.

Außer diesen gewöhnlichen Ponceauarten bringen die meisten Teerfarbwerke auch noch sogenannte Lackponceaus in den Handel, die, wie schon der Name sagt, besonders für die Farblackfabrikation bestimmt sind und alle Eigenschaften besitzen, welche ihre voll-

kommene Fällung in einfachster und glattester Weise gewährleisten. Die gegenwärtig recht zahlreich gewordenen Glieder dieser Azofarbstoffgruppe hier besprechen zu wollen, dürfte zu weit führen und schon deshalb überflüssig erscheinen, als sie von den Teerfarbstofffabriken auf Wunsch mit ausführlichen Angaben bemustert werden.

Weit schwieriger und verwickelter, als die der bisher genannten, gestaltet sich die Fällung aller jener roten Azofarbstoffe, welche unter dem Namen der Croceïne im Handel bekannt sind und zu denen auch die Scharlache und Baumwollscharlache gezählt werden müssen, denn diese sind im allgemeinen nicht nur weit farbkräftiger, sondern auch viel empfindlicher gegen höhere Temperaturen und die bei ihrer Fällung zur Verwendung kommenden Salze. Ihre Fällung gelingt daher meist nur in der Kälte (20—30° C.) quantitativ vollkommen und häufig auch nur nach sehr langem, oft tagelang andauerndem Rühren. Ihre größere Farbkraft bedingt außerdem eine entsprechende, oft recht erhebliche Verschiebung in den Verhältnissen der Materialmengen, wodurch die Fällung selbst eine sehr schwierige und langwierige werden kann, um so mehr, als die leuchtendsten Färbungen nur dann erzielt werden können, wenn man mit sehr stark verdünnten Lösungen arbeitet.

Das einfache Tonerdehydrat-Chlorbaryumverfahren wird sich bei diesen Azofarbstoffen in den meisten Fällen als unzureichend erweisen, denn gewöhnlich werden damit vollständige Fällungen nicht erzielt, und wenn sie doch eintreten sollten, so sind die gewonnenen Lacke dann stets mehr bräunlich als rein rot gefärbt. Diese Erscheinung mag ihren Grund darin haben, daß bei der Anwendung von Tonerdesulfat in dem entstehenden Gemische von Tonerdehydrat und Blanc fixe die Menge des ersteren zu groß ist, um eine vollständige Bindung des Farbstoffes zu gestatten, die dann nur erreicht werden kann, wenn die Chlorbaryummenge entsprechend erhöht und somit der Farbstoffüberschuß durch dieses Salz allein niedergeschlagen wird. Dieser Umstand würde auch die Braunfärbung solcher Farblacke erklären. Gegen eine solche Annahme spricht jedoch wieder die Tatsache, daß manche Croceïne auch dann nicht vollkommen gebunden werden können, wenn man, zur Erzielung eines passenden Verhältnisses zwischen Tonerdehydrat und Blanc fixe, der Tonerdesulfatlösung eine bestimmte Menge von Glaubersalz zumischt. Die genannten Übelstände treten jedoch nicht ein, wenn die Fällung mittels der Alaun-Chlorbaryummethode bewerkstelligt wird, denn obgleich diese unter Umständen ebenso zeitraubend sein kann, ist die Fixierung des Farbstoffes, wenn auch erst nach sehr langem Rühren, doch stets vollkommen zu erreichen, und die entstehenden Farblacke besitzen, den richtigen Verdünnungsgrad der Lösungen vorausgesetzt, stets reinrote Färbung. Eine Bräunung der Niederschläge stellt sich hier nur bei Fällungen ein, die entweder in zu heißen oder in zu konzentrierten Lösungen vorgenommen wurden.

Noch schwieriger als die der Croceïne gestaltet sich die vollkommene Fixierung der sogenannten Chromotrope, von denen nur Chromotrop 2 B, 6 B und 10 B fällbar sind und mehr oder weniger brauchbare Lacke liefern. Ähnlich verhalten sich die ihnen nahe verwandten Chromazonrote, die wie jene, meistens erst nach 3—4tägigem Stehen und Rühren bis auf unbedeutende Blau- oder Rotfärbung ihrer Filtrate und nur nach ganz bestimmten Verhältnissen gefällt werden können.

Von den neueren Azofarbstoffen sind vorwiegend Lackpurpur 3 B, Brillantkarmin, Astacinrot, Karminogen, Heliopurpurine usw. von Bedeutung, deren Fällung mit Chlorbaryum meist sehr vollkommen nach einer oder der anderen der angeführten Methoden gelingt. Ähnlich verhält es sich mit den Bordeaux- oder sogenannten Amaranthfarbstoffen, die jedoch wegen ihrer geringen Farbtiefe und der meist unscheinbaren Tönung ihrer Chlorbaryumfällungen gegenwärtig nur noch selten allein zur Herstellung von Farblacken verwendet werden.

Immer mehr gewinnen dagegen in den letzten Jahren die unlöslichen Azofarbstoffe — von einigen Fabriken auch Pigmentfarbstoffe genannt — für die Fabrikation von Farblacken an Bedeutung, obgleich ihre Verarbeitung eine nichts weniger als bequeme ist. Die Anzahl dieser Farbstoffe ist gegenwärtig eine recht bedeutende geworden und ihre Färbungen erstrecken sich bereits vom hellsten Schwefelgelb bis zum tiefsten und bläulichsten Bordeauxrot. Die wichtigsten sind:

1. Farbwerke Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M.

Hansagelb G, R,
Hansagrün
Pigmentchlorin GG,
Pigmentchromgelb L,
Pigmentorange R,
Pigmentrot G und B,
Pigmentechtrot HL,
Pigmentpurpur A,
Pigmentbordeaux R und N,
Pigmentrot B,
Pigmentrubin R,
Lackrot P und C, C extra,
Brillantlackrot R,
Hansarot,
Lackbordeaux B, usw. usw.

2. Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh.

Litholechtgelb G, GG, 3 G, R,
Autolorange,
Orange A i. Tg.,
Autolrot GL, RLP, BGL, BL und RLP bläulich,
Litholrot R, GG,
Litholechtorange R,
Litholechtscharlach R,
Litholbordeaux BN, RN, B, R usw. usw.

3. Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co., Elberfeld.

Helioechtgelb,	Helioechtrosa RL,
Heliopurpurin 3 BL, 5 BL,	Heliochromgelb,
Helioechtrot G, R,	Helioechtrot R, usw., usw.

4. Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin.

Lackrot 4644,	Permanentorange R,
Permanentgelb 4 R,	Permanentrot 6 B.

5. Chemische Fabriken Weiler-ter-Meer, Uerdingen a. Rh.
Sitara-Echtrot RL.

6. Chemische Fabrik Griesheim Elektron, Grela-Farbstoffe.

Die hier angeführten Teerfarbstoffe werden von den betreffenden Fabriken in Form eines Teiges bis zu 30% Trockengehalt, einzelne auch in Pulver oder Stücken geliefert und sind sämtlich in Wasser entweder ganz unlöslich oder nur wenig löslich.

Zur Verarbeitung auf Körperfarben werden sie mit den passenden Substraten, von denen so ziemlich alle brauchbar sind, auf rein mechanischem Wege entweder bei gewöhnlicher Temperatur auf Kollergängen, Naßmühlen, Trichtermühlen usw. vermischt, oder, meistens in Wasser verrührt, dem Substrate durch ein Sieb zugeschlämmt und das erhaltene Gemisch unter Zusatz bestimmter Mengen von Chlorbaryum gekocht. Durch die letztere Behandlung erlangen die Körperfarben zwar eine etwas bessere Deckfähigkeit, einige Farbstoffe ändern aber infolge der höheren Temperatur oder durch Umsetzung mit Chlorbaryum ihren Farbton beträchtlich, werden dunkler und bläulicher (wie z. B. Lackrot P und Litholrot) oder bräunlicher (wie Pigmentrot G). Die volle Ausgiebigkeit der Körperfarben läßt sich jedoch weder nach der einen noch anderen der angeführten Methoden erzielen, sondern tritt erst bei wiederholtem, oft sehr scharfem Mahlen der trockenen Lacke hervor.

Abweichend hiervon ist nur die Herstellung der Körperfarben mit Brillantlackrot R und Pigmentrubin R (Höchster Farbwerke). Man teigt hier den Farbstoff sorgfältig mit Wasser an, fügt $^1/_{10}$ seines Gewichtes Türkischrotöl (50proz.) und die Fällungsmittel (Chlorcalcium, essigsauren Kalk oder Schlämmkreide) hinzu und kocht mit direktem Dampfe 20—30 Minuten lang. Indifferente Substrate, wie Schwerspat, Blanc fixe, Kalkspat usw. werden vor dem Kochen hinzugegeben. Tonerdehydrathaltige Substrate werden erst nach dem Kochen und Wiedererkalten zugesetzt bzw. in dem erkalteten Ansatze erzeugt. Die Ansätze dürfen nicht mit Eisen in Berührung kommen, da die Färbung dadurch leidet.

Ein Vorzug der Farben aus Brillantlackrot R besteht darin, daß sie bei der angegebenen Herstellungsweise ihre volle Farbtiefe sofort

erhalten und nicht erst nach dem Trocknen einer zeitraubenden mechanischen Bearbeitung ausgesetzt werden müssen. Die so erhaltenen Farben übertreffen an Feuer vielfach die sogenannten Eosinzinnober.

Die auf die eine oder andere Weise erzielten Körperfarben aus den Pigmentfarbstoffen können, je nach der Wahl der Substrate, sowohl für den gewöhnlichen Anstrich, als auch in der Buntpapier- und Tapetenfabrikation und den graphischen Gewerben gleich gute Verwendung finden, da sie nicht nur eine hinreichende Deckfähigkeit besitzen, sondern zumeist auch sprit- und alkaliecht, teilweise auch von hervorragender Lichtbeständigkeit sind. Viele davon zeigen allerdings einen hohen Grad von Öllöslichkeit, und einzelne wieder die störende Eigenschaft des Sublimierens, so daß ihre Verwendung für bestimmte Zwecke immerhin eine gewisse Vorsicht erheischt.

Obgleich von den meisten Teerfarbwerken, wie schon erwähnt, unter der Bezeichnung Lackponceaus besondere Azofarbstoffe angeboten werden, von denen einige, nach den angegebenen Verfahren für sich allein mit Chlorbaryum gefällt, sehr feurige Ponceaulacke liefern, so verwendet man sie aus verschiedenen Gründen doch meistens gemeinsam mit anders gefärbten Ponceau- oder Orangefarbstoffen der Azoreihe, denn einmal stehen die Lackponceaus zum größten Teil etwas höher im Preise, anderseits zeigen die mit ihnen allein erzielten Farblacke vorwiegend einen bläulichen, kalten Ton, und schließlich ist ihre Anzahl doch noch zu gering, um damit die ganze, tatsächlich mögliche Tonskala der Ponceaulacke zu vervollständigen. Abgesehen davon, daß also der höhere Preis der Lackponceaus somit eine Abschwächung durch gewisse Zusätze von billigeren Ponceausorten erfordert, ist zur Erzielung wärmerer Töne und harmonischer Übergänge von einer Tonstufung zur anderen das Zumischen meist gelblicherer Ponceau- oder selbst reiner Azo-Orangefarbstoffe praktisch empfehlenswert. Die Folge hiervon würde sein, daß die Farbenfabriken gezwungen sein könnten, stets eine größere Anzahl verschiedener Ponceaumarken vorrätig zu halten, wenn nicht glücklicherweise gerade bei den Ponceaulacken hinsichtlich ihrer Lebhaftigkeit und übrigen Eigenschaften die Möglichkeit bestände, daß sich durch passend eingestellte Mischungen einer verhältnismäßig geringen Anzahl gelblicher und bläulicher Ponceaufarbstoffe eine Reihe ganz gleichartiger Lacke herstellen läßt.

Ein Beispiel erläutert am besten diese Tatsache. Angenommen, man bediene sich zur Herstellung von Ponceaulacken der folgenden Materialverhältnisse:

20	Tonerdesulfat	1 : 10
10	Soda, kalzinierte	1 : 10
15	Farbstoff	1 : 50
37,5	Chlorbaryum	1 : 20,

so lassen sich nach diesem Schema aus Ponceau 4 GBL und Ponceau 2 RL der Abstufung nach eine ganze Reihe verschieden gefärbter Lacke gewinnen, deren übrige Eigenschaften infolge des gleichbleibenden Verhältnisses zwischen Tonerdesulfat, Soda und Chlorbaryum die gleichen bleiben. Unter anderen können wir uns folgende Verschiebungen der Farbstoffmengen denken:

Ponceaulack	A (sehr gelbl.)	B (gelblich)	C (rötlich)	D (rot)	E (bläulich)	F (sehr bläulich)
Tonerdesulfat ...	20	20	20	20	20	20
Soda, kalzinierte .	10	10	10	10	10	10
Ponceau 4 GBL .	15	12	9	6	3	—
Ponceau 2 RL ...	—	3	6	9	12	15
Chlorbaryum	37,5	37,5	37,5	37,5	37,5	37,5

Ganz dieselben Lacke können nun sicher auch noch durch andere Zusammenstellungen von roten Azofarbstoffen, z. B. zwischen Orange II und Ponceau 2 RL, erzielt werden, und wenn durch Mischen dieser Farbstoffe in ganz bestimmten Mengen einmal die Färbung und Tiefe von Ponceau 4 GBL festgestellt sind, so lassen sich durch einfache Wertsetzung der gefundenen Mengenverhältnisse die Vorschriften zur Gewinnung der übrigen Lacke B, C, D usw. berechnen und deren Abtönungen treffen. Angenommen, man habe durch Vorversuche festgestellt, daß 4 Gewichtsteile Orange II und 1 Gewichtsteil Ponceau 2 RL zusammen gelöst, in Färbung und Tiefe genau 5 Teilen Ponceau 4 GBL entsprechen, so würde Lack A nach folgenden Mengenverhältnissen entstehen müssen:

Tonerdesulfat	20
Soda, kalzinierte	10
Orange II	12
Ponceau 2 RL	3
Chlorbaryum	37,5

Da wir nun zur Herstellung von Ponceaulack B 12 Gewichtsteile Ponceau 4 GBL verwendeten, so berechnet sich die Vorschrift mit dem neuen Farbstoff wie folgt:

4 Orange II : 5 Ponceau 4 GBL = x : 12,

woraus $x = \frac{48}{5} = 9{,}6$ Orange II, d. h. man erhält den Ponceaulack B genau in derselben Färbung und Tiefe, wenn an Stelle von 12 Ponceau 4 GBL zur Fällung, 9,6 Orange II und 5,4 Ponceau 2 RL verwendet werden. In derselben Weise berechnen sich für Lack C die neuen Farbstoffmengen zu 7,2 Gewichtsteilen Orange II und 7,8 Gewichtsteilen Ponceau 2 RL usw., und da Orange II im Preise niedriger steht als Ponceau 4 GBL, so würden sich natürlich auch die damit erzielten Lacke billiger berechnen.

Es sind für den gegebenen Fall jedoch auch noch andere Zusammenstellungen denkbar, die sich sowohl auf die ganze Reihe der angeführten Lacke ausdehnen lassen, oder sich nur auf deren einzelne Glieder beziehen können. So kann an Stelle von Ponceau 4 GBL, statt Orange II, ebenso gut Lackponceau GG treten, und gleichzeitig Ponceau 3 RL für einzelne Lacke obiger Reihe durch berechnete

Mengen eines gelblichen Azofarbstoffes, wie z. B. Ponceau R, oder für die ganze Reihe eines bläulichen Produktes, wie z. B. Lackponceau B extra ersetzt werden. In ähnlicher Weise sind zahlreiche Kombinationen zwischen den verschiedenen Scharlachmarken und Orange einerseits und sämtlichen Ponceau- und Bordeauxsorten oder Pigmentfarbstoffen anderseits möglich, zu bemerken ist nur, daß die Anzahl der möglichen Farbtonabstufungen naturgemäß um so geringer werden muß, je näher sich die Farbtöne der zum gemeinschaftlichen Fällen benützten Farbstoffe selbst kommen, stets geht aber mit dem Wechsel der Farbstoffe eine gleichzeitige Preisverschiebung zugunsten oder ungunsten der erhaltenen Farblacke Hand in Hand. Auf diesen wichtigen Punkt näher einzugehen, ist hier nicht der geeignete Platz und es muß daher der Materialkenntnis und Übung des Fabrikanten und Chemikers überlassen bleiben, in jedem einzelnen Falle das Richtige zu treffen.

Von nicht unwesentlicher Bedeutung für die Lebhaftigkeit der meisten roten Azofarblacke ist die Art und Weise, wie die gleichzeitig zu fällenden Farbstoffe gelöst werden, ob gemeinschaftlich, oder jeder für sich, und in welcher Reihenfolge dann in letzterem Falle die Zugabe der getrennten Lösungen zur Fällungsmischung geschieht. Die Erfahrung lehrt, daß im allgemeinen die Lacke viel feuriger ausfallen, wenn die Farbstoffe zusammen gelöst werden, doch kann das gemeinschaftliche Lösen in manchen Fällen geradezu schädliche Folgen haben. Gemeinschaftliches Lösen kann jedenfalls ohne Bedenken stets dann stattfinden, wenn die betreffenden Farbstoffe von der gleichen chemischen Beschaffenheit sind, im anderen Falle ist man auf Vorversuche angewiesen, indem man die mit getrennter und die mit gemeinschaftlicher Lösung erzielten Resultate miteinander vergleicht. Hat man festgestellt, daß das gemeinschaftliche Auflösen der Farbstoffe unvorteilhaft ist, so wird durch neue Versuche die Frage zu entscheiden sein, in welcher Reihenfolge die Zugabe der getrennten Lösungen erfolgen muß, damit bei Vereinigung im Ansatzgefäße nicht dieselben nachteiligen Umstände wie beim gemeinschaftlichen Lösen der Farbstoffe eintreten. Diese bestehen vorwiegend darin, daß manche Farbstoffe sich infolge ihrer voneinander abweichenden chemischen Eigenschaften teilweise gegenseitig aus ihren Lösungen ausfällen können, wodurch natürlich ihre gemeinschaftliche Lösung ausgeschlossen wird. Wenn auch im allgemeinen beim Vermischen der sauren Farbstofflösungen unter sich diese Erscheinungen nicht zu befürchten sind, so kommt es doch häufiger vor, daß ein Farbstoff, namentlich in Gegenwart von Salzlösungen, wie diese ja in der Fällungsflüssigkeit immer vorhanden sind, „aussalzt", d. h. aus seiner wässerigen Lösung wieder in in Wasser unlöslicher Form ausgeschieden wird. Diese Erscheinung, die mit einer eigentlichen Fällung nicht zu verwechseln ist, tritt beim Vermischen saurer Farbstofflösungen zuweilen auch bei Abwesenheit freier Salze dann ein, wenn ein Farb-

stoff schwerer in Wasser löslich ist als der andere und beim Abmessen der Wassermenge und Lösungstemperatur auf diesen Umstand nicht genügend Rücksicht genommen wird. Denn manche, namentlich neuere Azofarbstoffe lösen sich nur in sehr heißem Wasser und fallen, wenn sie mit weniger warmen Lösungen anderer Azofarbstoffe gemischt werden, ganz oder teilweise wieder aus, ein Vorgang, der sich bei getrennten Lösungen noch innerhalb der Fällungsgefäße abspielen und die beabsichtigte Wirkung des betreffenden Farbstoffes bei der Lackbildung gänzlich aufheben kann. Bestimmte allgemeine Anhaltspunkte, wie sich die Reihenfolge in der Zugabe derartiger Farbstofflösungen gestalten soll, lassen sich bei der Vielseitigkeit der möglichen Zusammenstellungen natürlich nicht geben, und unsere Ausführungen sollen nur den Zweck haben, die Aufmerksamkeit auf diese häufig auftretenden Erscheinungen zu lenken.

d) Violette Lacke aus sauren Teerfarbstoffen.

Obgleich hochfeurige violette Farblacke nur aus basischen Teerfarbstoffen hergestellt werden können, ist die Verwendung von Säurevioletten, namentlich Abkömmlingen der Azoreihe, wegen ihrer größeren Widerstandsfähigkeit in neuerer Zeit immer häufiger geworden. Ihre Anzahl beschränkt sich auf nur zwei Gattungen, das gewöhnliche Säureviolett und das Echtsäureviolett, deren sämtliche Marken zur Farblackfabrikation verarbeitet werden. Ihre Fällung bietet durch alle Anwendungsmöglichkeiten der Chlorbaryummethode keine erwähnenswerten Schwierigkeiten, so daß wir auf das bei den Ponceaulacken Gesagte verweisen können. Dem Preise nach stehen die violetten sauren Teerfarbstoffe, besonders die rötlichen und rötlichsten Marken von Echtsäureviolett sehr hoch, und da ihre Ausgiebigkeit gegen diejenige der basischen Violettfarbstoffe wesentlich schwächer ist, erklärt sich die beschränkte Verwendbarkeit der damit hergestellten Farblacke, die eigentlich nur für graphische Arbeiten von Bedeutung sind. Mit Hilfe der rötlichen Handelsmarken der sauren blauen Teerfarbstoffe, die zuweilen schon an sich einen mehr violetten als blauen Farbton zeigen, lassen sich eine Reihe violetter, besonders charakterisierter Farblacke herstellen, wie sie der Färbung nach weder aus violetten basischen noch aus violetten sauren Teerfarbstoffen erhalten werden können.

e) Blaue Lacke aus sauren Teerfarbstoffen.

Zwischen den rein violetten und blauen Säurefarbstoffen stehen einige, deren lebhaft gefärbte, vorwiegend zu graphischen Arbeiten sich eignende Lacke hinsichtlich ihrer Färbung entweder den bläulich violetten oder ebenso gut auch den sehr rötlichen blauen Farblacken zugezählt werden können: Das Formylviolett S 4 B (von Cassella)

und das Guineaviolett 4 B (Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin). Sie lassen sich nach jedem der bekannten Chlorbaryumverfahren vollkommen wasserecht ausfällen und geben sehr lebhaft gefärbte, allerdings ziemlich helle Lacke.

Die Anzahl der reinblauen Säurefarbstoffe ist im Vergleich zu den violetten eine erheblich größere und ihre Anwendung in der Farblackfabrikation darum auch eine viel wichtigere und verbreitetere. Die Färbungen der mit diesen Farbstoffen zu erzielenden Lacke bilden eine Farbenskala, welche alle Schattierungen vom hellsten Himmelblau bis zum tiefsten Indigoton umfaßt, und die Herstellung der Lacke ist insofern eine sehr einfache, als die meisten zu dieser Gruppe gehörenden Teerfarbstoffe einerseits mit Chlorbaryum in jedem Verhältnis leicht und quantitativ vollkommen ausfallen, anderseits aber jeder Farbstoff für sich einen brauchbaren Lack liefert, so daß so umständliche Mischungen, wie beispielsweise bei den Ponceaulacken, hier sehr selten vorzunehmen sind. Die äußerste Begrenzung der hier in Betracht kommenden Farbenskala wird durch Patentblau (Xylenblau), das die hellsten, und Helio-Echtblau, das die dunkelsten, indigoähnlichen Töne liefert, gebildet, während die zwischen beiden liegenden Tonabstufungen allen jenen blauen Säurefarbstoffen zukommen, die im Handel unter der Bezeichnung: Baumwollblau, Wasserblau, Tuchblau, Lichtblau, Baumwoll-Lichtblau, Opalblau, Tiefblau, Chinablau, Reinblau, Marineblau, Vollblau, Waschblau usw. bekannt sind, Benennungen, die von fast allen Teerfarbwerken für die gleichen Produkte einheitlich beibehalten worden sind.

Die Verwendbarkeit der blauen Farblacke erstreckt sich auf alle Zweige der farbenverbrauchenden Technik, und zur Herstellung dieser Lacke sind so ziemlich alle Ausführungen der Chlorbaryumfällung im Gebrauch, die mit geringen Ausnahmen, bei sämtlichen oben genannten Farbstoffen die gleichen, günstigen und stets auch zuverlässigen Resultate ergeben. Etwas schwieriger als die übrigen zahlreichen blauen Säurefarbstoffe fallen nur einige Marken von Patentblau, doch läßt sich auch bei diesen schließlich nach entsprechend langem Rühren der Flüssigkeiten eine meist sehr vollkommene Bindung der Farbstoffe erzielen, sehr oft aber auch auf kürzerem Wege durch Nachfällen mit Tonerdesulfat, Soda und Chlorbaryum, wie schon beschrieben.

f) Lacke aus grünen Säurefarbstoffen.

Von allen bisher behandelten Säurefarbstoffen bietet die Fällung der wenigen grünen — es handelt sich hier nur um Säuregrün, Naphtholgrün und das neuere Hansagrün — die größten Schwierigkeiten insofern, als nach den meisten Methoden der Chlorbaryumfällung eine vollkommene Abscheidung des Farbstoffes ent-

weder überhaupt nicht oder nur unter Beobachtung besonderer Maßregeln — „Kniffe", wie dafür wohl auch der fachmännische Ausdruck lautet — erzielt werden kann. Dies gilt vorwiegend vom Naphtholgrün, dessen Fällung auch dann erst nach sehr langem Rühren oder Stehen der Ansatzflüssigkeiten in einer Weise erfolgt, die gegenüber dem Säuregrün noch immer keine vollständige genannt werden kann. Mit Chlorbaryum allein entsteht in beiden Farbstofflösungen nur eine teilweise Ausfällung des Farbstoffes, die beim Säuregrün allerdings meist erheblicher ist, als beim Naphtholgrün, dessen einzelne, von verschiedenen Fabriken stammende Sorten ein durchaus abweichendes Verhalten gegen Chlorbaryum zeigen. Von den bekannten kombinierten Methoden der Barytfällung eignet sich hier das Tonerde-Sodaverfahren am besten, doch muß auch dieses der Marke des zur Verwendung kommenden Farbstoffes oft noch angepaßt werden. Die gewöhnliche Abänderung des Verfahrens besteht darin, daß man nicht wie bei der Fällung der übrigen Säurefarbstoffe erst Tonerdehydrat entstehen läßt und dann den Farbstoff mit Chlorbaryum auf dieses niederschlägt, sondern zuerst Tonerdesulfat mit der Farbstofflösung mischt, ersteres mit Chlorbaryum fällt und das dabei freigewordene Chloraluminium durch die Soda abstumpft, d. h. also, in Tonerdehydrat überführt. Doch wird auch nach diesem Gange, besonders wenn man mit größeren Farbstoffmengen arbeitet, nur selten eine quantitativ vollkommene Abscheidung des Farbstoffes erreicht, viel häufiger wird sich selbst nach sehr langem Rühren noch eine Nachfällung mit Tonerdesulfat oder Chlorbaryum, oder auch beiden zusammen, als notwendig erweisen. Manche Säuregrünmarken ergeben auch nach dem Tonerde-Kalk-Verfahren vollkommen wasserechte Fällungen. Die auf solche Weise erhaltenen Lacke des Säuregrüns, die vorwiegend einen bläulichgrünen Farbton zeigen und im Handel die Bezeichnung Viridingrün führen, müssen trotz ihrer meist geringen Wasserechtheit stets wiederholt gewaschen werden, weil sie sonst sehr hart austrocknen und an Lebhaftigkeit bedeutend verlieren können. Eine nicht unwesentliche Rolle spielt bei der Herstellung dieser Farblacke auch die Fällungstemperatur und die Konzentration der Salz- und Farbstofflösungen. Bestimmte Angaben lassen sich jedoch hierüber nicht machen, da die Eigenart der einzelnen Handelsmarken, die ja wohl für eine glatte Fällung allein den Ausschlag gibt, oft eine abweichende ist; im allgemeinen läßt sich nur bemerken, daß die Ergebnisse um so günstiger ausfallen, je verdünnter die Lösungen und je niedriger die Temperatur bei der Fällung gehalten werden.

Noch mehr wie das Säuregrün scheint das weniger tiefe, mehr moosgrün gefärbte Naphtholgrün bei seiner Bindung von einem ganz bestimmten Mengenverhältnis zum Chlorbaryum einerseits und Tonerdesulfat und Soda anderseits abhängig zu sein, denn seine vollkommene Fällung gelingt nur bis zu gewissen Mengen, ein Überschuß

wird durch Chlorbaryum allein nicht mehr gebunden. Die Anzahl der möglichen Farbenabstufungen wäre daher sowohl bei den Viridingrünen, als vornehmlich auch bei den Farblacken des Naphtholgrüns eine verhältnismäßig sehr geringe, wenn sie sich nicht durch gleichzeitige Fällung beigemischter Mengen von Chinolin- oder Naphtholgelb bedeutend vermehren ließen. So können z. B. durch gemeinsame Fällung dieser Farbstoffe mit Säuregrün in passenden Verhältnismengen die vorhin erwähnten Viridingrünlacke in allen Schattierungen vom hellsten Zeisiggrün bis zum sattesten Blattgrün erhalten werden, eine stattliche Reihe technisch sehr wertvoller Farblacke, die hinsichtlich Lebhaftigkeit und Haltbarkeit durch Kombinationen anderer Gelb- und Grünfarbstoffe kaum zu erreichen sind.

Seit einigen Jahren bringt die Badische Anilin- und Sodafabrik einen grünen Säurefarbstoff in den Handel, der das seitherige Naphtholgrün an Lebhaftigkeit und Tiefe, obwohl sein Preis ein höherer ist, ganz wesentlich übertrifft. Dieser unter dem Namen Ölgrün bekannte Farbstoff ergibt nach dem Tonerde-Chlorbaryumverfahren nicht nur sehr vollkommene, sondern auch hervorragende öl- und lichtechte Fällungen, die sich mit Bleichromaten oder gelben Säurefarbstoffen zu sehr lebhaften grünen Körperfarben kombinieren lassen. Leider ist jedoch auch dieser Farbstoff nicht absolut wasserecht, wenn bei seiner Ausfällung nicht mit ganz besonderer Sorgfalt verfahren wird.

Mischlacken aus Chinolingelb und Naphtholgrün begegnet man wohl seltener im Handel, doch ist die Erzeugung von Kombinationslacken aus Naphthol-, Papier- und Astacingelb mit Naphtholgrün in neuerer Zeit eine sehr verbreitete geworden, da diese Farblacke nicht nur sehr angenehme olivgrüne, oder in helleren Schattierungen an die Färbung der Chromgrüne erinnernde Färbungen zeigen, sondern auch noch andere hervorragende Eigenschaften besitzen, von denen die große Lichtbeständigkeit besonders erwähnt werden möge.

Das in neuerer Zeit von den Höchster Farbwerken vorm. Meister Lucius & Brüning in den Handel gebrachte Hansagrün gibt infolge seiner schwierigen Löslichkeit in Wasser mit Chlorbaryum sehr wasserechte bläulichgrüne Farblacke, die sich namentlich durch eine hervorragende Licht-, Öl- und Spritechtheit auszeichnen. In Verbindung mit passenden gelben sauren Teerfarbstoffen erzielt man mit dem Hansagrün ebenfalls sehr lebhafte, satte Grüntöne, wie sie namentlich in der Tapeten- und Buntpapierindustrie und in der Spritlackfabrikation gesucht sind.

II. Die mit Bleisalzen fällbaren Teerfarbstoffe.

Obgleich die hier in Betracht kommende Resorcinfarbstoffgruppe nur eine verhältnismäßig geringe Zahl von Gliedern aufweist, so lassen sich mit deren Hilfe doch eine sehr große Reihe prächtiger Farblacke

gewinnen, welche eine nicht minder wichtige Stellung einnehmen wie beispielsweise die bei weitem zahlreicheren Azofarblacke. Ihre bevorzugte Eigenart besteht darin, daß sie infolge der höchst einfachen, quantitativ jedoch vollkommenen Fällung der Resorcinfarbstoffe mit Bleisalzen auf nicht lasierende Substrate, gut deckende Körperfarben bilden, die vorwiegend auch zum Firnisanstrich Verwendung finden können, was bei vielen älteren Teerfarblacken nur unter gewissen Bedingungen und darum in beschränktem Maße möglich ist.

Aber auch für die Tapeten- und Buntpapierindustrie sind die Resorcinfarbstoffe von nicht zu unterschätzender Wichtigkeit, denn die hier verwendeten Speziallacke — hauptsächlich Rosa- und imitierter Karminlack — können in solcher Schönheit und Reinheit der Färbung, namentlich wenn es sich um billigere Produkte handelt, durch andere, mit ähnlich gefärbten Teerfarbstoffen gewonnene Farblacke, nur schwierig ersetzt werden, wenngleich ihre Lichtbeständigkeit und übrigen Eigenschaften vieles zu wünschen übrig lassen.

Ihre verbreitetste Anwendung finden die Resorcinfarblacke in Form der sogenannten Geraniumlacke, deren Farbtonskala eine der denkbar reichhaltigsten ist, in allen graphischen Gewerben, wo sie nicht nur als Lasur-, sondern auch als kräftige Deckfarben dienen.

Die für den gewöhnlichen Anstrich verwendeten Resorcinfarblacke sind im Handel und in der Technik unter dem Namen Zinnoberimitation oder Zinnoberersatz (Vermillonettes) bekannt und hinsichtlich ihrer Tonabstufungen ebenfalls von großer Reichhaltigkeit. Sie haben den natürlichen und künstlichen Zinnober wegen ihrer größeren Schönheit und Billigkeit als Anstrichfarbe in vielen Fällen verdrängt.

Die Gruppe der Resorcinfarbstoffe setzt sich aus den Eosinen, Erythrosinen, Phloxinen und dem Rose bengale zusammen, Teerfarbstoffe, die von allen Teerfarbwerken unter derselben Bezeichnung und in fast gleicher Güte geliefert werden. Der Färbung nach sind die Eosine die gelblichsten, Rose bengale die bläulichsten Glieder dieser Gruppe, und ihre vollkommene Fällung läßt sich ohne Unterschied mit Hilfe von Bleizucker (Bleiacetat) oder Bleinitrat erreichen, wobei die Lebhaftigkeit der erzielten Niederschläge in den meisten Fällen dieselbe bleibt. Die Bindung dieser Farbstoffe ist eine der einfachsten zur Gewinnung von Farblacken überhaupt und geschieht ausschließlich in der Weise, daß man die Farbstofflösung mit den Substraten mischt und unter Umrühren das gelöste Bleisalz zusetzt. Die Fällung ist stets eine vollständige, wenn man dem Gewichte nach auf 1 Teil Farbstoff 1 Teil Bleisalz verwendet; die über dem abgesetzten Niederschlag befindliche Flüssigkeit muß dann vollkommen farblos, d. h. wasserklar sein. Weder die Größe der Flüssigkeitsmengen noch die Temperaturen, bei welchen die Fällung vorgenommen wird, scheinen auf diese oder die Schönheit des entstehenden Lackes von bemerkbarem Einfluß zu sein; wohl aber können unpassend gewählte oder

nicht genügend reine Substrate, namentlich wenn man mit größeren Farbstoffmengen arbeitet, eine Abscheidung des Farbstoffes veranlassen, die sich darin äußert, daß die betreffenden Lacke im trockenen Zustande einen bräunlichen Farbton, und in Öl aufgestrichen, mehr oder weniger starken Metallglanz besitzen, der als fehlerhaft gilt.

Für Eosinlacke, welche in der Tapeten- und Buntpapierfabrikation Verwendung finden sollen, dienen als Substrate: Tonerdehydrat, Blanc fixe, Schwerspat, Stärke, Kaolin (China clay), weiße Tone usw. entweder für sich allein oder als Gemische in beliebigen Verhältnissen.

Als Träger für Zinnoberimitationen verwendet man fast ausschließlich Bleimennige unter geringen Zusätzen von Schwerspat, Bleisulfat und für feinere Sorten, um hauptsächlich auch ihre bedeutende spezifische Schwere herabzumindern, größere oder kleinere Mengen von Tonerdehydrat neben der sogenannten Orangemennige. Außer durch die mehr gelbliche oder bläuliche Färbung der Eosine selbst, wird der Farbton der gewonnenen Zinnoberimitationen auch durch die Menge und Färbung der genannten Zusätze zum eigentlichen Substrat — der Bleimennige — wesentlich beeinflußt. Sämtliche Resorcinfarbstoffe lassen sich in beliebigen Verhältnissen untereinander vermischen, gemeinsam lösen und in dieser Form ohne Nachteil für die Schönheit der gewonnenen Farbe auf das Substrat mit demselben Bleisalz niederschlagen.

Viel umständlicher als die Herstellung der Zinnoberimitationen gestaltet sich diejenige der Geraniumlacke, deren höherer Handelswert und feinere Verwendungsweise eine bei weitem größere Sorgfalt bei der Fabrikation verlangen. Als Substrate spielen hier in erster Linie Tonerdehydrat, Blanc fixe und Bleisulfat eine Rolle, seltener verwendet man Stärke, Mennige oder weiße Tone. Die vorbereiteten Substrate werden, wie vorhin schon beschrieben, mit den heißen Farblösungen vermischt, und der Farbstoff unter langsamem Umrühren durch Zusatz des gelösten Bleisalzes fixiert. Zur Darstellung der Geraniumlacke werden nicht nur alle Resorcinfarbstoffe, also außer den Eosinen auch hauptsächlich Erythrosin und Phloxin, seltener Rose bengale herangezogen, sondern auch die roten Azofarbstoffe, wie Orange II und sämtliche Ponceaus und die meisten roten Pigmentteerfarbstoffe kommen dabei vielfach zur Verwendung. Letzteres geschieht immer dann, wenn es darauf ankommt, Geraniumlacke zu erzeugen, die in Öl eine gewisse tiefere Leuchtkraft besitzen sollen, und man verfährt dabei meist derart, daß man sich zuerst einen Orange- oder Ponceaulack aus Tonerdesulfat, Soda und Chlorbaryum in der bekannten Weise herstellt, diesen genügend auswäscht, die Resorcinfarbstofflösung zufügt und mit dem Bleisalze endgültig fixiert. Auf diese Weise besteht die Möglichkeit, eine große Anzahl sehr abweichend gefärbter Geraniumlacke von hoher Schönheit herzustellen. Wenn man mit sehr großen Mengen von Farbstoffen zu

arbeiten hat, wie dies vorwiegend bei den sehr farbkräftigen Lacken notwendig ist, so läßt sich oft die Beobachtung machen, daß die betreffenden Geraniumlacke, in Öl ausgestrichen oder auf der Druckstelle, mehr oder weniger stark bronzieren. Um diese störende Eigenschaft, die in der Ausscheidung der Eosinsäure durch die freigewordene Essig- oder Salpetersäure bei der Umsetzung der Resorcinfarbstoffe mit Bleiacetat oder Bleinitrat ihren Grund hat, zu beseitigen, ist es zweckmäßig, der Farbstofflösung geringe Mengen eines Alkalis (z. B. Natronlauge) zuzusetzen, das die entstehende Essig- oder Salpetersäure bindet, ehe diese eine Bildung von Eosinsäure veranlassen können.

Aus reiner Eosinsäure (Bromofluoresceïn) lassen sich übrigens ebenfalls Lacke herstellen, welche in erhöhtem Maße die Eigenschaft des Bronzierens zeigen und deshalb zu besonderen graphischen Arbeiten Verwendung finden. Die Eosinsäure wird in kohlensauren Alkalien (Soda) kochend gelöst, die Säure in fein verteiltem Zustande durch Mineralsäuren (Schwefelsäure) wieder abgeschieden, durch längeres Kochen mit einer Bleisalzlösung (Bleizucker) in Bleieosinat übergeführt und dieses mit dünnbreiigem, frisch gefälltem Tonerdehydrat vermischt; der so erhaltene Lack wird wiederholt gewaschen und danach getrocknet.

Besonders widerstandsfähig insbesondere gegen den Einfluß von Spirituslack, gegen den die auf gewöhnlichem Wege gefällten Eosinlacke sehr empfindlich sind, erzielt man Geraniumlack durch die Anwendung von Tonerdenatron. Zu der mit dem Tonerdehydratteig aufgeschlämmten Farbstofflösung wird erst Bleinitrat und sodann Tonerdenatron in wässeriger Lösung gegeben; oder man kann auch die beiden Lösungen zusammen geben und die so entstehende Fällung von Bleihydrat und Tonerdehydrat neben der Lösung von Natriumnitrat der Farbstofflösung hinzufügen. Die Fällung ist eine sehr vollständige.

Es mag hier bemerkt werden, daß man gegenwärtig spritechte Geraniumlacke auch vielfach mit den neueren Pigmentfarbstoffen, wie Litholrot, Brillantlackrot, Pigmentechtrot, Pigmentrubin, ferner Anthosin usw. herstellt, die außerdem noch den Vorzug einer größeren Lichtbeständigkeit besitzen.

III. Die mit Tannin fällbaren Teerfarbstoffe[1].

Die Eigenschaft, mit der Gerbsäure (Tannin) in Wasser unlösliche Tannate zu bilden, kommt vorwiegend den sogenannten basischen Teerfarbstoffen zu, und wenngleich auch nicht alle Teerfarbstoffe, welche dieser Gruppe zugezählt werden müssen, wegen der

[1] Über die Veränderlichkeit der mit basischen Teerfarbstoffen hergestellten Körperfarben. Farbenzeitung 1917/18.

unscheinbaren Färbung oder der geringen Beständigkeit ihrer Tannate zur Lackfarbenfabrikation geeignet sind, so ist diese Fällungsmethode, abgesehen von ihrem rein typischen Charakter, bis in die neueste Zeit doch eine der wichtigsten für die Farblackbildung überhaupt geblieben. Bei der großen Ausgiebigkeit und prächtigen Färbung der basischen Teerfarbstoffe und ihrer leichten, meist quantitativ sehr vollkommenen Abscheidung aus den wässerigen Lösungen durch schwache organische Säuren oder Stoffe, die als solche wirken, war es ganz natürlich, daß sich mit der Zeit neben der Tanninfällung noch andere Fällungsmethoden herausbildeten, die, wenn auch nicht durchweg auf die ganze basische Farbstoffgruppe anwendbar, doch für einzelne Glieder günstigere Resultate als das Tanninverfahren ergeben.

Von der ungemein großen Anzahl der basischen Teerfarbstoffe finden besonders für die Lackfarbenfabrikation die folgenden allgemeine Verwendung: die verschiedenen Fuchsinmarken und ihre billigeren Abfallprodukte, wie Cerise, Marron, Grenadine, dann Neufuchsin, die zahlreichen Marken von Methylviolett, Brillantgrün (Äthylgrün, Diamantgrün usw.), Malachitgrün (Solidgrün), ferner auch Auramin, Safranine, Rhodamine, Rhoduline, Vesuvin (Manchesterbraun, Bismarckbraun usw.), Viktoriablau, Methylenblau, Methylenviolett, Methylengrün usw.

Die basischen Farbstoffe sind größtenteils selbst in reinem Wasser schwer löslich. Enthält letzteres Calciumcarbonat oder Magnesia, so werden die meisten Farbstoffe unter Ausscheidung von harzigen Farbbasen zersetzt, die dann überhaupt nicht in Lösung gehen. Man verwendet daher, wie schon erwähnt, zum Lösen der basischen Farbstoffe zweckmäßig kalkfreies Kondensationswasser von 70—80° C.; im allgemeinen ist die ca. 200—250fache Wassermenge zur vollständigen Lösung nötig. Steht kein Kondensationswasser zur Verfügung, so übergießt man nach Angaben der Höchster Farbwerke vormals Meister Lucius & Brüning erst die Farbstoffe mit der ca. fünffachen Menge Essigsäure von 8° Bé und fügt dann nach und nach unter Rühren 70—80° C. heißes Wasser zu. Sehr empfehlenswert ist auch das Anteigen der Farbstoffe mit der doppelten Menge wasserfreien Glyzerins und der vierfachen Menge Alkohol auf dem Wasserbade und nachheriges Lösen in heißem Wasser.

Die wichtigsten Fällungsmethoden für basische Farbstoffe lassen sich in nachstehender Reihenfolge ordnen:

a) Fällung mit Tannin,

b) Fällung mit Seife bzw. Türkischrotöl,

c) Harzfällung,

d) Fällung mit Kaseïn oder Albumin,

e) Fällung mit Natriumphosphat, Arsenik oder Wasserglas (Natriumsilikat).

Wir werden bei den Fällungsmethoden zugleich die für jede einzelne besonders in Betracht kommenden wichtigsten Substrate und Farbstoffe erwähnen, so daß sich der Leser über den immerhin vielseitigen Stoff wird Klarheit verschaffen können.

Tannin, $C_{14}H_{10}O_9 + 2 H_2O$, dessen Eigenschaften und Darstellung schon S. 260 kurz besprochen wurden, kommt je nach den Zwecken seiner Verwendung in sehr verschiedenen Sorten in den Handel. Die besseren Sorten gelangen in Form eines lockeren, blaßgelb gefärbten Pulvers auf den Markt; die reinste Sorte ist das fast farblose „Tannin in Flocken", auch „Schaumtannin" genannt, und nur dieses sollte in der Farblackfabrikation Verwendung finden.

Die alkalischen Lösungen des Tannins nehmen leicht Sauerstoff aus der Luft auf und färben sich dunkel, die wässerigen Tanninlösungen, der Luft ausgesetzt, schimmeln leicht. Auch in trockenem Zustande verändert sich das Tannin an der Luft merklich, weshalb man es stets in gut verschlossenen Gefäßen aufbewahren sollte. Das Tannin ist eine einbasische Säure und zersetzt trotz seiner nur schwach sauren Eigenschaften manche Carbonate — unter diesen besonders Alkalicarbonat (Soda) — meist vollständig. Beim Kochen mit verdünnten Säuren geht es in Gallussäure über und wird umgekehrt aus dieser z. B. durch Phosphoroxychlorid unter Wasserabspaltung erhalten:

$$\underset{\text{Gallussäure}}{2\,C_7H_6O_5} = \underset{\text{Tannin.}}{C_{14}H_{10}O_9} + H_2O$$

Das Tannin ist demnach das Anhydrid der Gallussäure: Digallussäure.

a) Fällung mit Tannin.

Die Wirkung des Tannins bei der Herstellung von Farblacken beruht auf seiner Fähigkeit, mit den Farbbasen in Wasser schwerlösliche oder ganz unlösliche Tannate zu bilden, die in so feiner Verteilung abgeschieden werden, daß sie die einzelnen Partikelchen der Substrate in vollkommenster Weise umhüllen und das dadurch entstandene, in Wirklichkeit nur mechanische Gemenge als ein einheitlich gefärbtes Pigment erscheinen lassen. Wie bei allen Farblacken, spielt auch hier die Natur der Substrate eine große Rolle, denn abgesehen von ihrem Einfluß auf die mehr oder weniger lebhafte Färbung des entstehenden Farblackes können manche Substrate die Fällung des Farbstoffes ganz wesentlich begünstigen, so daß infolgedessen die Menge des zur Fällung aufzuwendenden Tannins, je nach Art des als Basis dienenden Substrates, stetigen Schwankungen unterworfen ist.

Tannin wird für sich allein nur selten als Fällungsmittel der

basischen Farbstoffe angewandt, denn die erzielten Niederschläge besitzen in den meisten Fällen ein wenig feuriges, oft sogar recht stumpfes Aussehen. Dasselbe gilt von den mit Natriumtannat hergestellten Farblacken. Der volle Wirkungswert des Tannins zeigt sich erst bei gleichzeitiger Anwendung von Antimonsalz.

Die einfachste Fällung geschieht in der Weise, daß man zunächst das Substrat durch Aufschlämmen möglichst fein in einer bestimmten Menge Wasser verteilt, die Farbstofflösung zusetzt, und diese unter Rühren, mit der erforderlichen, in Wasser gelösten Tanninmenge auf das Substrat niederschlägt. Besteht der Träger ganz oder zum Teil aus kieselsäurehaltigem Material, wie Kaolin, Grünerde, Ocker, Bolus, Kieselgur usw., so wird stets eine entsprechende Menge der Farbstofflösung von diesen schon ohne Fällungsmittel aufgenommen und es hat dann nur die Bindung des größeren oder geringeren, vom Substrate nicht gebundenen Überschusses der Lösung zu erfolgen, wobei sich naturgemäß die aufzuwendenden Mengen des Fällungsmittels nach dem Anteile der genannten Materialien im Substrate richten. Bei indifferenten Substraten, wie Schwerspat, Blanc fixe, Bleisulfat, Lithopone usw. gelingt, je nach der Natur des Farbstoffes, mit dem man arbeiten will oder muß, zuweilen dessen einfache Fällung mit Tannin allein, in den meisten Fällen muß jedoch die Fällung durch Zusatz von Natriumacetat, Soda oder Brechweinstein, welche die Säure des Farbstoffes (durch die Gerbsäure freigemacht) absättigen, vervollständigt werden. Die Anwendung von Brechweinstein empfiehlt sich hierbei auch noch aus dem Grunde, weil die so gewonnenen Lacke eine größere Widerstandsfähigkeit gegen Alkohol zeigen, der sämtliche basische Teerfarbstoffe leicht und vollkommen löst. Die Fällung mit Tannin und Brechweinstein ist somit für solche Lacke aus basischen Teerfarbstoffen von besonderer Wichtigkeit, welche für graphische Zwecke dienen und lackierfähig sein sollen, allerdings muß hier bemerkt werden, daß diese letztere Eigenschaft nur einigen basischen Farblacken und dann auch nicht durchweg in vollem Maße zukommt.

Die Anwendung der Gerbsäure als Lackbildner ergibt nicht für alle basischen Teerfarbstoffe gleich befriedigende Resultate hinsichtlich der Lebhaftigkeit der damit gewonnenen Farblacke, in vielen Fällen erhält man nach diesem Verfahren recht unscheinbare, stumpfe, mitunter sogar vollkommen mißfarbige Farbtöne, und zwar sind es vorwiegend die violetten und blauen basischen Teerfarbstoffe, deren Tanninfällungen diese störenden Eigenschaften zeigen. Um so wichtiger ist jedoch diese Methode zur Herstellung von grünen und roten basischen Farblacken, die nach keiner anderen in solcher Tiefe und Reinheit des Tones erhalten werden können. Die hier in Betracht kommenden Farbstoffe sind hauptsächlich Brillant- und Malachitgrün, die zahlreichen Marken des Fuchsins, dann auch Cerise, Grenadin, Marron, Rhoduline und andere

b) Fällung mit Seife bzw. Türkischrotöl.

Das Verfahren gründet sich auf die doppelte Umsetzung der Farbbasen mit der Öl-, Stearin- bzw. Palmitinsäure zu den entsprechenden unlöslichen Salzen, die meistens in sehr lebhafter Färbung ausgeschieden werden, und wie die Tannate infolge ihrer feinen Verteilung das zu färbende Material umkleiden. Hierbei bildet die Beschaffenheit der zur Fällung dienenden Seife und, falls man Öle verwendet, deren größere oder geringere Fähigkeit, rasch und vollkommen zu verseifen, das wichtigste Moment zur Erzielung günstiger Erfolge. Die zur Verwendung kommende Seife darf vor allem keine freien Alkalien enthalten, die in allen Fällen einen merklichen Verlust an Farbstoff oder doch eine beträchtliche Beeinflussung der Schönheit der Farbtöne veranlassen würden. Man verwendet daher am besten Marseiller Seife, und zwar ist gewöhnlich zur vollständigen Fällung die gleiche Menge Seife und Farbstoff nötig. Die Fällung wird in der Weise vorgenommen, daß man das Substrat mit Wasser aufschlämmt und dann die Lösung des betreffenden Farbstoffes zufügt. Unter sehr gutem Umrühren des Gemisches wird dann die in warmem Wasser gelöste Seife in dünnem Strahle zugesetzt, wobei in den meisten Fällen eine gleichzeitige Erwärmung des Gemisches bis zum Kochen die Fällung wesentlich begünstigt. Die Methode findet vorwiegend zur Verlackung der violetten und blauen, seltener der roten basischen Teerfarbstoffe Anwendung. Statt mit Seife wird die Fällung der genannten Farbstoffe sehr häufig auch mit Türkischrotöl vorgenommen, das man mit der zehnfachen Menge Wasser verdünnt der Substratfarbstoffmischung in derselben Weise, wie beschrieben, zufügt. Auch hier ist die Fällung meist eine vollkommene; wenn nicht, so läßt sie sich durch geringe Zusätze von Tannin, Zink- oder Zinnsalzen leicht vervollständigen. Letzteres geschieht hauptsächlich dann, wenn man sehr vollfarbige Lacke herstellen will, also mit größeren Farbstoff- und dementsprechenden Ölmengen zu arbeiten hat. Um nämlich eine allzu fettige Beschaffenheit der trockenen Farblacke in solchen Fällen zu vermeiden, vermindert man die eigentlich zur vollständigen Fällung des Farbstoffes nötige Türkischrotölmenge und ergänzt den fehlenden Rest durch entsprechende Mengen der erwähnten Stoffe.

c) Fällung mit Harzseife.

Obgleich sämtliche basische Teerfarbstoffe mit Harzseife sehr lebhaft gefärbte Lacke bilden, und diese Fällungsmethode eine der bequemsten und zuverlässigsten ist, findet sie doch nur eine verhältnismäßig geringe Anwendung, denn die danach hergestellten Farblacke besitzen mancherlei nachteilige Eigenschaften, die ihrer allgemeinen Verwendung in der Technik sehr hinderlich sind. Hierzu

müssen in erster Linie ihre leichte Löslichkeit in Alkohol und die störende Schaumbildung, mit welcher ihre Verarbeitung zu Zwecken der Tapeten- und Buntpapierfabrikation stets verbunden ist, gerechnet werden. Außerdem bluten die Harzseifenlacke mancher basischer Teerfarbstoffe bei ihrer Verdünnung mit Leimlösung aus, und schlagen, auf Tapetenpapier aufgedruckt, durch, ein Mangel, der ihre Verwendbarkeit in vielen Fällen ganz ausschließt. Man findet daher reine Harzfarblacke im Handel und in der Technik überhaupt nicht, sondern verbindet das Verfahren mit anderen Fällungsmethoden, wodurch die genannten Übelstände, wenn auch oft nicht ganz umgangen, so doch wesentlich gemildert werden können.

Das Verfahren besteht darin, daß der mit einer alkalischen Harzlösung gemischte Farbstoff durch Bildung einer Harzseife mittels Zink- oder Tonerdesalzen oder beiden zusammen mit niedergerissen wird, wobei es fraglich erscheint, ob man es mit einer Fällung im chemischen Sinne oder nur mit einer einfachen Absorption des Farbstoffes durch die mittels der genannten Salze in unlöslicher Form ausgeschiedene Harzseife zu tun hat. Viele Anzeichen sprechen für die Richtigkeit der letzteren Annahme.

Zur Herstellung der alkalischen Harzlösung behandelt man gepulvertes helles Kolophonium mit einer mäßig konzentrierten Sodalösung oder verdünnter Natronlauge, in der Siedehitze bis zur vollständigen Lösung des Harzes. Man verwendet gewöhnlich auf 4 Teile reines Kolophonium 1 Teil kalzinierte Soda und nimmt das Lösen am besten in einem kupfernen Kessel über direktem Feuer vor. Als geeignetste Mengenverhältnisse zwischen den Rohmaterialien und Wasser werden folgende empfohlen:

100 kg Kolophonium, hell
25 kg Soda, kalziniert
200 Liter Wasser

oder

100 kg Kolophonium, hell
12 kg Soda, kalziniert
60 Ltr. Natronlauge, 4fach norm.
500 Ltr. Wasser.

Die Menge des Alkalis richtet sich natürlich ausschließlich nach der Beschaffenheit des zur Verwendung kommenden Harzes, es können darum obige Zahlen gegebenenfalls etwas abweichen. Bemerkt mag hier nur werden, daß ein größerer Überschuß der Alkalien aus bekannten Gründen zu vermeiden ist, und die Anwendung von Natronlauge daher als nicht besonders praktisch erscheint. Zum Gebrauch wird die so erhaltene Harzlösung, je nach der Eigenart des zu fällenden Farbstoffes, mit Wasser in passendem Verhältnis weiter verdünnt.

Nachdem das zu färbende Material mit Wasser aufgeschlämmt ist, wird die Lösung des Farbstoffes zugefügt und hierauf unter sehr gutem Rühren und oft auch unter gleichzeitigem Erhitzen bis zum Kochen allmählich die Harzlösung langsam zugegeben, die bei manchen Farbstoffen schon eine teilweise Fällung verursacht, sich

wieder anderen gegenüber unter gewissen Bedingungen vollkommen unwirksam verhalten kann. Die vollständige Bindung des Farbstoffes wird schließlich durch den Zusatz einer Zinksulfat- oder Alaunlösung oder beider zugleich bewerkstelligt, tritt aber meistens erst nach völligem Erkalten in befriedigender Weise ein. Ununterbrochenes Rühren ist dabei unerläßliche Bedingung, vorwiegend dann, wenn teilweise oder ganz ausschließlich Alaun zur Fällung, die meistens unter bedeutender Schaumbildung erfolgt, gebraucht wurde. Bei nicht genügendem Umrühren tritt sehr oft der Übelstand auf, daß eine Trennung des entstehenden Niederschlages vom Substrat stattfindet, oder aber — was namentlich auch bei unzureichendem oder zu früh unterbrochenem Erhitzen geschieht — eine Abscheidung des Harzes in zähen, klumpigen Massen erfolgt.

Als Substrate dienen hier vorwiegend Tonerdehydrat, Blanc fixe, weiße und gefärbte Tone, seltener Schwerspat oder Lenzin, und die mit Harzseife gewonnenen Farblacke werden sowohl im Tapetendruck als auch in der Buntpapierfabrikation verwendet, jedoch nur zu matten Papieren, da sie sich nicht satinieren (glätten, zu Glanz stoßen) lassen. Die besten derartigen Lacke — auch Resinatlacke genannt — liefern unter anderen Auramin, Rhodamin, Fuchsin (Magentalacke), Patentblau P.

d) Fällung mit Kaseïn oder Albumin.

Diese Fällungsweise für Farblackgewinnung ist die bis jetzt am wenigsten studierte und angewendete, obgleich sich damit nach einzelnen Veröffentlichungen in der Fachliteratur nicht nur sehr feurige, sondern auch auffallend wasserechte Farblacke herstellen lassen. Das Kaseïn wird hierzu in der kalten ammoniakalischen, Albumin in der stark verdünnten wässerigen Lösung mit derjenigen des Farbstoffes gemischt, das Substrat eingeschlämmt und die Fällung durch langsames Erwärmen des Gemisches auf 86—90° C., wobei das Fällungsmittel koaguliert, vervollständigt. Setzt man z. B. nach Dr. C. O. Weber[1] zu einer Lösung von Patentblau P eine Lösung von Eialbumin, so zeigt sich, daß selbst bei Anwendung eines großen Überschusses die Fällung des Farbstoffes eine höchst unvollkommene ist, auf Zusatz von einigen Tropfen Essigsäure zu dem Gemisch und Erhitzen auf 86—90° C. scheidet sich aber der prächtig gefärbte Albuminlack des Patentblaues aus. Die Fällung des Farbstoffes ist bis auf eine Spur vollständig. — Um nach diesem Verfahren Brillantgrün zu fällen, werden beispielsweise 10 g Eialbumin in Wasser gelöst, die Lösung filtriert, auf 1000 ccm verdünnt und nach Vereinigung mit dem Substrat eine Lösung von 0,5 g Brillantgrün, 5 ccm Essigsäure (80 %) und 5 g Natriumacetat in 100 ccm Wasser

[1] „Färberzeitung" 1895, Heft 8.

hinzugefügt. Beim Erhitzen des vorerst ganz klaren Flüssigkeitsgemisches auf 86° C. tritt allmählich eine Trübung auf, die rasch zunimmt und schließlich unter fortgesetztem Erhitzen zur Abscheidung eines äußerst lebhaft gefärbten Grünlackes in Form derber Flocken führt.

Ebenso verhalten sich die übrigen basischen Farbstoffe, wenn auch die Leichtigkeit und Vollständigkeit, mit der die Fällung eintritt, für die verschiedenen Farbstoffe verschieden ist.

Übrigens ist das eben beschriebene Verfahren bzw. Verhalten des Albumins nicht nur für alle substantiven (basischen) Farbstoffe, sondern überhaupt auch allen Säurefarbstoffen gegenüber das gleiche, und es lassen sich somit auf dieselbe Art sämtliche sulfonierte basische Farbstoffe, die Azofarbstoffe und sulfonierten Nitrofarbstoffe in Albuminlacke überführen, ein Verhalten, das allerdings für die Farblackfabrikation wichtig genug erscheint, um eingehender studiert zu werden, um so mehr, als die so erhaltenen Lacke eine auffallend große Lichtechtheit besitzen sollen.

Ähnlich verhalten sich die genannten Farbstoffgruppen gegen Kaseïnlösung, die man durch Auflösen von 10 Teilen Kaseïn in 100 Teilen Wasser und durch Digerieren mit 1—1,5 Teilen Ammoniak auf 40° C. erhält, doch muß hier die Fällung mit geringen, stets wechselnden Mengen einer Zinntetrachloridlösung vervollständigt werden. Die Lacke sind meist sehr wasserecht, erforderlich ist nur eine richtige und möglichst neutrale Lösung des Kaseïns. Von der Zinntetrachloridlösung setzt man nur so viel zu, als zur Fällung des Farbstoffes erforderlich ist. Statt des Zinntetrachlorids können auch andere sauer reagierende Salze, wie Aluminiumchlorid, Zinnoxydacetat und Aluminiumacetat usw. angewendet werden. Besonders wertvoll ist das Verfahren zur Fällung von Rhodaminen und Eosinen, die auf diese Weise vollkommen giftfreie Farblacke ergeben.

e) Fällung mit Natriumphosphat, Arsenik oder Wasserglas.

Die Fällungsmethoden wurden schon gelegentlich der Abhandlung über die Substrate (S. 705 ff.) eingehender besprochen. Man verwendet sie fast nur zur Gewinnung violetter Farblacke aus Methylviolett, wobei sich als Fällungsmittel das dreifachsaure Natriumphosphat am besten bewährt. Da das Verfahren sich im Wesen auf die Bildung von Doppelverbindungen zwischen Aluminiumphosphat und phosphorsaurem Farbstoff gründet, so muß der vorherrschende Bestandteil der Substrate hier aus Tonerdehydrat bestehen. Die Fällungen sowohl mit Natriumphosphat, als auch mit Arsenik sind meist keine sehr vollständigen, werden aber durch fortgesetztes Rühren oder durch längeres Stehenlassen ganz wesentlich begünstigt. An Stelle der genannten Fällungsmittel benützt man zur Darstellung einzelner Farblacke aus basischen Farbstoffen zuweilen auch Sili-

kate, besonders Wasserglas, und doppeltchromsaures oder neutrales chromsaures Kalium, doch sind diese Fälle jedenfalls von geringer technischer Bedeutung.

Die basischen Teerfarbstoffe besitzen infolge ihres chemischen Charakters die Fähigkeit, mit Säurefarbstoffen unlösliche Verbindungen einzugehen, d. h. also, diese zu fällen, und man macht von dieser Eigenschaft, wenn die Farbtöne der zu fällenden Farbstoffe nicht im direkten Gegensatze zueinander stehen, in der Farblackfabrikation auch zuweilen Gebrauch, doch muß hierzu bemerkt werden, daß derartige Fällungen selten vollkommen gelingen, und die so gewonnenen Farblacke zu den unechtesten gehören, welche die Technik kennt. Dies mag mit der Hauptgrund sein, daß sich gegenwärtig von den immerhin recht zahlreichen Möglichkeiten derartiger Zusammenstellungen nur noch einige wenige in der Praxis behauptet haben, von denen teils wegen ihrer besonders lebhaften, teils hervorragend charakteristischen Färbungen die Fällungen der Eosine mit Fuchsin (Rubin) und Rhodamin und diejenigen der Azoorange und Ponceaus mit Fuchsin, Brillantgrün und Methylviolett (Marron- bzw. Lederlacke), sowie der gelben Säurefarbstoffe mit Methylenblau oder Methylenviolett usw. (olivengrüne Lacke) die wichtigsten sind. Von diesen Lacken wird bei der späteren Besprechung der Kombinationslacke noch ausführlicher die Rede sein.

IV. Die durch kieselsäurehaltiges Material direkt fällbaren Farbstoffe.

Die Eigenschaft vieler in der Natur vorkommender kieselsäurehaltiger Mineralien und Erden — wie Grünerde, weiße und gefärbte Tonerden (Bolus, Kaolin), Kieselgur, Ocker, Umbra usw. — gewisse Teerfarbstoffe bis zu einem bestimmten Grade ohne Fällungsmittel aufzunehmen, findet in der modernen Farbenfabrikation zur Herstellung gewöhnlicher Anstrichfarben, vorwiegend zum Anstrich mit und auf Kalk, die ausgedehnteste Benützung, und zwar sind es auch hier die basischen Farbstoffe, welche hinsichtlich Färbung und Echtheit der gewonnenen Farblacke die günstigsten Resultate liefern. Die hierbei hauptsächlich in Betracht kommenden Farbstoffe sind: Auramin, Chrysoïdin, Vesuvin, Fuchsin (Cerise, Grenadin, Marron), Malachit- und Brillantgrün, Methylviolett, Viktoriablau[1], Methylenblau, Safranin, Rhodamin usw., die sowohl für sich allein, als auch in beliebigen Verhältnissen untereinander gemischt, Anwendung finden.

Werden die genannten erdigen Mineralien durch Abschlämmen

[1] Viktoria-Reinblau (Bad. An. u. S. F.) und Viktoria-Brillantblau (Meister Lucius & Brünnig) eignen sich besonders für Kalkblau besser als Viktoriablau, das sich unter der Einwirkung von Ätzkalk leicht schwärzt.

mit Wasser in eine feinverteilte Form übergeführt und mit den Lösungen der genannten Teerfarbstoffe zusammengebracht, so nehmen sie die letzteren gewöhnlich sofort vollständig auf, und die Bindung ist meist eine so feste, daß sie selbst stärkeren alkalischen Einflüssen widersteht. Man war noch bis vor kurzer Zeit geneigt, diesen Vorgang als eine einfache Absorptionserscheinung aufzufassen, und die meisten Theoretiker rechnen daher diese Körperfarben auch heute noch nicht zu den eigentlichen Farblacken. Wenn auch der erwähnte Bindungsvorgang wissenschaftlich noch nicht vollkommen aufgeklärt ist, so lassen doch die auffälligen Veränderungen, welche die an sich wenig beständigen basischen Teerfarbstoffe dabei erfahren, den ziemlich sicheren Schluß zu, daß hier eine chemische Bindung vorliegt, ähnlich derjenigen, welche wir der Farblackbildung überhaupt zugrunde legen und technisch mit dem Worte „Fällung“ der Teerfarbstoffe bezeichnen. Heute nimmt man denn auch allgemein an, daß durch die Bildung unlöslicher Silikate bzw. Doppelsilikate aus dem Kieselsäuregehalte der obigen Erden und den basischen Teerfarbstoffen eine vollkommene Fällung der letzteren zustande kommt. Für die Richtigkeit dieser Annahme spricht das verschiedene Bindungsvermögen eines und desselben Materials gegenüber verschiedenen Farbbasen bzw. Farbstoffen, oder umgekehrt, ein und desselben Farbstoffes gegenüber verschiedenartigen — also mehr oder weniger kieselsäurereichen — Materialien, was also besagt, daß z. B. eine bestimmte Sorte und Menge Grün- oder Weißerde nicht genau ebensoviel Fuchsin, Methylenblau oder Methylviolett aufnimmt, als sie vielleicht Auramin oder Brillantgrün zu binden vermag. Außer der ungleich höheren, in einzelnen Fällen sogar vorzüglichen Lichtechtheit, welche diese Farblacke gegenüber anderen Fällungen desselben Farbstoffes, z. B. den Tannin-Antimonfällungen zeigen, ist dann auch noch, wie schon erwähnt, das vollkommen veränderte Verhalten der gebundenen Teerfarbstoffe gegen Alkalien äußerst charakteristisch. Besonders auffallend tritt dies bei den Tonerde- bzw. Grünerdelacken des sonst gegen Alkalien so empfindlichen Brillant- und Malachitgrüns in die Erscheinung. Da alle jene Färbungen, welche durch eine tatsächliche Absorption der basischen Teerfarbstoffe entstanden sind, wie z. B. gefärbte Papiermassen, gefärbte bzw. mit Teerfarbstoffen gebeizte Hölzer, Ledersorten usw., diese Veränderungen nicht zeigen, sondern gegen die Einwirkung des Lichtes und der Alkalien genau ebenso empfindlich bleiben, wie die Farbstoffe selbst, so können die bei der Bindung derselben Teerfarbstoffe durch natürliche Kieselerden auftretenden, äußerst vielseitigen Veränderungen ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften eben nur chemischen Umsetzungen zugeschrieben werden.

Mit der Bindung der basischen Teerfarbstoffe auf natürliche Tonarten ist stets auch eine auffallende Veränderung des Farbtones und des Färbevermögens der ersteren verbunden. So geben gewisse

tonige Kieselerden z. B. mit Brillant- oder Malachitgrün anfangs ganz unscheinbare dunkelolivgrün gefärbte Lacke, die, bei 50—60° C. getrocknet, vollständig braun bis schwarz werden. Behandelt man diese mißfarbig gewordenen Lacke aber mit verdünnter Natronlauge, so tritt meistens sofort die den Kalkgrünen eigene lebhaft bläulichgrüne Färbung auf. Zu demselben Resultate gelangt man, wenn der angeteigten Tonmasse vor oder nach der Zugabe der Farbstofflösung eine entsprechende Menge Natronlauge zugesetzt wird. Die entstandene lebhafte Färbung verändert sich dann nicht mehr weiter, weder durch Waschen der Farben mit heißem Wasser, noch während des Trocknens bei Temperaturen bis zu 90° C. Durch Behandeln der trockenen Farblacke mit Alkohol kann ihnen kein Farbstoff entzogen werden, und gegen die zerstörende Wirkung frischgelöschten Kalkes erweisen sie sich in hohem Maße unempfindlich. Ihre Lichtbeständigkeit ist dagegen insofern nicht ganz einwandfrei, als die mit solchen Grünlacken hergestellten Anstriche in direktem Sonnenlicht stark nachdunkeln. Das hier geschilderte Verhalten gewisser Kieselerdengrünlacke gegen Natronlauge läßt sich nur auf einen Säuregehalt der betreffenden Tonarten zurückführen, der durch die Natronlauge neutralisiert wird und erst in diesem Zustande den Tonerden die Fähigkeit erteilt, reingrüne Farblacke zu bilden.

Die saure Eigenschaft der natürlichen Kieselerden ist bei der Herstellung widerstandsfähiger Kalkfarben unstreitig ein sehr wesentlicher Faktor. Denn mit der Abnahme des Säuregehaltes der Tone erfährt auch gewöhnlich die Kalk- und Lichtbeständigkeit der aus ihnen hergestellten Farblacke eine merkliche Abschwächung, in vielen Fällen kann von diesen wichtigen Eigenschaften überhaupt keine Rede mehr sein. Bei zahlreichen Tonarten, wie z. B. bei den sogenannten Fixiertonen und anderen Weißerden, läßt sich dagegen eine steigende Lebhaftigkeit der Färbungen beobachten, und zwar meist durch die ganze Farbenskala der basischen Teerfarbstoffgruppen, eine Erscheinung, die in der Abwesenheit der auf den Farbton der Lacke sonst nachteilig einwirkenden Säure ihre Erklärung findet. Wenn nun auch die beträchtlich voneinander abweichenden Farbtonabstufungen derjenigen Farblacke, welche aus gleichgefärbten, der chemischen Zusammensetzung nach aber verschiedenen Tonarten mit den gleichen Mengen ein und desselben Teerfarbstoffes erhalten werden, mit dem wechselnden Säuregehalt sich begründen lassen, so ist anderseits damit das sehr unterschiedliche Verhalten derselben Farblacke gegen Reagentien und andere chemische Einflüsse doch nicht ganz vereinbar. Denn derartige, mit ein und demselben basischen Teerfarbstoffe erzeugte Farblacke weichen nicht nur in der Lichtbeständigkeit ganz wesentlich voneinander ab, sondern auch ihre Löslichkeit in heißem Wasser, Alkohol, Essigsäure, Alkalien usw. ist durchaus verschieden. Es sei hier nur das unterschiedliche Verhalten der einerseits aus gewissen fetten Grün-

tonen, anderseits aus Augiten (z. B. rheinische Grünerde) hergestellten Kalkgrüne gegen Alkohol und Essigsäure als eines von den vielen Beispielen erwähnt. Während erstere im Lichte merklich nachdunkeln und in den genannten Flüssigkeiten ganz unlöslich sind, geben die aus Augiten erzeugten Kalkgrüne oft ganz bedeutende Mengen ihres Farbstoffes an Essigsäure und Alkohol ab, erweisen sich jedoch gegen die Einwirkung des direkten Sonnenlichtes so gut wie unempfindlich. Im Verhalten der beiden grünen Farblacke gegen frischgelöschten Kalk besteht hinwiederum gar kein merklicher Unterschied.

Während man noch vor kaum einem Jahrzehnt der Meinung war, daß nur einzelne Grünerdesorten die Fähigkeit besitzen, basische Teerfarbstoffe kalkecht zu binden, hat man in den letzten Jahren immer mehr Tonerden verschiedenster Zusammensetzung und Färbung aufgefunden, denen diese Eigenschaft nicht nur in gleichem Maße zukommt, sondern die daneben auch noch weit lebhaftere, zum Teil sogar sehr leuchtend gefärbte Kalkfarben liefern. Dementsprechend ist heute auch die Anzahl der im Handel und in Verwendung befindlichen Kalkfarbenarten und -Färbungen eine recht große geworden, und eine Farbenfabrik, die in diesen Artikeln konkurrenzfähig sein will, ist daher gezwungen, stets mit mehreren Tonerden und nach verschiedenen Methoden gleichzeitig zu arbeiten. Da infolge der bedeutenden Preisschwankungen der gebrauchsfertigen Kalkfarben, ihre Herstellung zudem nur in Massen lohnend ist, so hat man bei der Aufnahme der Fabrikation nicht großen Lagerräumen, sondern auch mit sehr umfangreichen Trockeneinrichtungen zu rechnen. Die Anlage der letzteren erweist sich deshalb als durchaus notwendig, weil einerseits die tonige Beschaffenheit der Substrate ein verhältnismäßig sehr langsames Austrocknen der teigförmigen Massen bedingt, anderseits aber wegen der vielseitigen Veränderungsmöglichkeit der Tönungen bei höherer Temperatur, hier eine rasche, d. h. also künstliche Trocknung vollständig ausgeschlossen ist. Es ist daher zur Erzielung lebhafter Färbungen hier nur die Trocknung in freier Luft anwendbar, die durch ihre Abhängigkeit von Jahreszeit und Witterung wiederum möglichst geräumige Anlagen voraussetzt.

Die praktische Ausführung des Verfahrens ist bei der Verwendung von Augiten (rheinische, hessische, sächsische usw. Grünerden) als Substrate die denkbar einfachste. Das zu färbende Material wird in mehr oder weniger feingemahlenem Zustande mit einer bestimmten Menge kalten Wassers angeteigt und dann unter gutem Durcharbeiten von der Lösung des oder der betreffenden Farbstoffe so lange und so viel zugefügt, bis die gewünschte Färbung und Tiefe erreicht ist. Das Anteigen der tonigen Substrate, die sich ja an und für sich nur äußerst schwierig bearbeiten lassen, bewerkstelligt man in großen, mehr oder weniger flachen, viereckigen, in

den Boden eingelassenen Kästen, in welchen die pulverförmigen Materialien mit Wasser übergossen und mit Hilfe eiserner Krücken so lange durchgearbeitet werden, bis sie einen mäßig steifen Brei bilden. Bei der nun folgenden Zugabe der Farbstofflösung quillt die Masse meist ganz bedeutend auf und erschwert in diesem Zustande die weitere Bearbeitung, die zur Erzielung einer gleichmäßigen Verteilung des Farbstoffes unumgänglich notwendig ist, oft derartig, daß man noch größere Mengen Wasser zufügen muß. Doch ist eine allzu starke Verdünnung des Farbteiges zu vermeiden, denn da ein Filtrieren und Abpressen zu zeitraubend und damit zu kostspielig wäre, ist seine Konsistenz so zu halten, daß er mit Schaufeln aus den Kästen herausgehoben und auf Trockenbretter verteilt werden kann, ohne von diesen abzufließen. Das Trocknen muß, wie gesagt, im Freien oder unter vor Regen geschützten Luftschuppen vorgenommen werden. Die Überführung der trockenen Ware in die handelsübliche Pulverform geschieht in der herkömmlichen Weise durch Vermahlen auf Koller- und Mahlgängen bzw. auf Schlagmühlen (Schleudermühlen).

Dieselbe Methode läßt sich meist auch auf die Bearbeitung der fetten weißen Tone anwenden, doch erfordern diese eine erheblich größere Wassermenge als die Grünerden, ehe sie in einen so weichen Zustand gebracht werden können, daß eine gleichmäßige und vollständige Durchfärbung stattfindet. Natürlich trocknen diese Farben auch wesentlich langsamer.

Die Bindung des Farbstoffes geht in den meisten Fällen schon bei gewöhnlicher Temperatur genügend vollständig vor sich, doch kann man für feinere Farben, welche einen höheren Verkaufspreis erzielen, vorteilhaft eine Erwärmung der dann natürlich dünnerflüssig zu haltenden Masse vornehmen, wobei manche basische Teerfarbstoffe nicht nur vollkommener gebunden werden, sondern auch lebhafter gefärbte Lacke liefern. Es hängt jedoch die Zulässigkeit dieser Arbeitsweise viel von der Beschaffenheit des zu färbenden Materials ab. Enthält es neben den Silikaten auch Calcium- oder Magnesiumcarbonat, so ist das direkte Erwärmen nicht zweckmäßig, weil dadurch teilweise die Farbbasen in weniger oder ganz ungefärbtem Zustande ausgeschieden werden, was also mit einem Verlust an Farbstoff gleichbedeutend ist. Tritt dieser Fall ein, so kann man ihm durch Zugabe entsprechender Mengen von Schwefel-, Salz- oder Essigsäure, wenn auch oft nur teilweise, entgegenwirken.

Dieses Verfahren wird hauptsächlich dann Platz greifen müssen, wenn als Substrate magere Weißerden zur Verwendung kommen sollen. In vielen Fällen werden mit derartigen Materialien nämlich um so lebhaftere Farben erzielt, je verdünnter und wärmer man die Farblösungen hält und je sorgfältiger man die betreffenden Erden anschlämmt. Die weitere Behandlung der Ansätze unterscheidet sich dann von der bei der Fabrikation anderer Farblacke üblichen in

keiner Weise. Es findet ein regelrechtes Abpressen der schlammigen Massen in Hand- oder Filterpressen statt, was hier selten größeren Schwierigkeiten begegnet. Die gebröckelte oder in Stücke geschnittene Farbe trocknet im Freien gewöhnlich sehr rasch aus. Die auf diese Art erzeugten Farblacke finden, auch wenn sie nicht kalkecht sind, außer in der Dekorationsmalerei, auch in der Spielwaren- und Tapetenfabrikation als Leimfarben verbreitete Anwendung.

Die stetig fallenden Farbenpreise führten mit der Zeit zu einer Menge von Vorschlägen, welche auch eine billigere Herstellung der hier besprochenen Kalkfarben ermöglichen sollten. Von allen diesen Verfahren hat jedoch wohl nur ein einziges wegen seiner scheinbaren Einfachheit zu eingehenderen Versuchen in der Praxis ermutigt. Es besteht darin, daß man die mit möglichst wenig heißem Wasser bereiteten Teerfarblösungen den auf Kollergängen befindlichen Substraten zufügt und dann die Durcharbeitung des Gemisches so lange fortsetzt, bis eine gleichmäßige Anfärbung des Substrates erfolgt ist. Selbst wenn das Verfahren auf alle hier in Frage kommenden Tonerden anwendbar wäre, so ließen sich danach doch nur die hellsten Farbtöne herstellen. Denn der Umstand, daß dunkle und satte Farben zur vollständigen Auflösung der notwendigen größeren Mengen von Farbstoff auch eine größere Wassermenge beanspruchen, bedingt eine reichlichere Durchfeuchtung der Substrate, wodurch ihre Bearbeitung auf dem Kollergange eine wesentlich schwierigere, ja mitunter ganz unmöglich wird. Ein nachfolgendes Trocknen und nochmaliges Vermahlen der so gewonnenen Farben muß dann auf alle Fälle stattfinden, was zum mindesten mit einer doppelten Ausgabe für Maschinenkraft gleichbedeutend wäre. Anderseits lassen sich aber sehr viele Tonerden mit so gering bemessenen Farbstofflösungen daß ein nachfolgendes Trocknen der Farben umgangen wird, selbst bei sehr langer Bearbeitung auf den Kollergängen weder vollkommen anfärben, noch ihres Feuchtigkeitsgehaltes wegen auf irgendeine andere Weise zur Erzielung eines gleichmäßig durchfärbten Produktes weiter behandeln. Trotzdem hat dieses Verfahren namentlich zur Herstellung billigerer und billigster Kalkfarben in den letzten Jahren allgemeine Verbreitung gefunden.

Von allen basischen Farbstoffen zeigen anscheinend Auramin, Brillant- und Malachitgrün sowie Methylenblau das größte Bestreben, mit den natürlichen Kieselerden eine feste Bindung einzugehen. Wenigstens nehmen einzelne Tonerden davon eine ganz bedeutende Menge (Auramin bis zu 15 %) vollkommen wasserecht auf, und es lassen sich daher durch entsprechende Mengenverhältnisse dieser drei Farbstoffe zahlreiche, sehr unterschiedlich gefärbte und charakterisierte gelbe, reingrüne und bläuliche Farblacke herstellen.

Während sich die vorgenannten Farbstoffe durch ziemlich beständige Ausfärbungen mit den zahlreichen Kieselerdeverbindungen

auszeichnen, verhalten sich die blauen und violetten basischen Teerfarbstoffe unter denselben Bedingungen äußerst verschieden. Viktoriablau gibt mit Grün- und Weißerden höchst selten lebhafte und kalkbeständige Farblacke, dagegen erzielt man mit Viktoriareinblau und mageren Weißerden meist sehr feurige Körperfarben von reinstem Ultramarinblauton, die nicht nur eine bemerkenswerte Kalkechtheit besitzen, sondern auch ziemlich lichtbeständig sind. Methylenblau verändert in der Verbindung mit den natürlichen Kieselerden seine charakteristische Färbung meist vollständig, so zwar, daß ½proz. Färbungen mit bestimmten mageren Weißerden sogar eine lebhafte, dem Bremerblau ähnliche Färbung zeigen können. Auch diese Lacke sind durchweg alle sehr kalkecht, aber von unterschiedlicher Lichtbeständigkeit. Bei den blauen basischen Teerfarbstoffen liegt die Gefahr am nächsten, daß ihre nicht genügend verdünnten Lösungen, wenn sie mit den Kieselerden zusammenkommen, vollständig aussalzen. Sie sind deshalb stets in viel und wenn möglich reinem Kondenswasser zu lösen (s. S. 745).

Die Methylviolettmarken färben auf fast allen Tonarten mit einem starken Rotstich aus. Die erhaltenen Farblacke sind zwar nicht besonders lebhaft, besitzen aber unter besonderen Umständen eine hervorragende Kalk- und Lichtechtheit. Vesuvin gibt keine kalkechten Lacke.

Rote Kieselsäure-Tonerdelacke werden ausschließlich mit den bekannten Fuchsinmarken erzeugt. Auf fetten Tonsorten fallen sie meist in stumpfer blaustichiger Färbung aus, während die mageren Weißerden verschiedenartig gefärbte, darunter auch sehr satte, rein rote Farblacke bilden. Kalkrosa werden durch schwache Fuchsin- bzw. Rhodaminfärbungen erhalten.

V. Lackbildung der Beizenfarbstoffe.

Der weitaus wichtigste Vertreter dieser Farbstoffgruppe ist der in der Krappwurzel enthaltene natürliche Farbstoff: das Alizarinrot, dessen künstliche Herstellung schon S. 672 erwähnt wurde. Für die Farblackgewinnung kommen neben diesem noch das Alizarinorange, Alizarinbraun, Alizaringranat oder -bordeaux, Alizaringelb, Alizarinblau, Säurealizarinblau, Coeruleïn und das Galleïn in Betracht, doch sind diese Beizenfarbstoffe gegenüber dem eigentlichen Alizarinrot nur von mehr oder weniger untergeordneter Bedeutung.

Alle die genannten Beizenfarbstoffe lassen sich im Wege der Fällung auf Farblacke verarbeiten, die wegen ihrer vorzüglichen Eigenschaften — unter diesen besonders eine fast unbegrenzte Lichtbeständigkeit — eine hervorragende Stellung unter den Teer- und Pflanzenfarblacken einnehmen.

Inwieweit die für die Bindung der Beizenfarbstoffe bekannten oder empfohlenen Verfahren auch voneinander abweichen mögen, immer besteht das Wesen der Fällung in der Überführung des als Alkalisalz in Lösung gebrachten Farbstoffes in die unlösliche und nunmehr charakteristisch gefärbte Verbindung, bestehend aus dem farbsauren Salze des als Fällungsmittel angewendeten Metalloxydes, welches in allen Fällen das Aluminiumoxyd ist, und in seiner reinsten Form aus dem Alaun an die betreffende Farbstoffsäure gebunden wird.

Obschon die Herstellung der Alizarinlacke aus dem natürlichen Krapp eigentlich der Vergangenheit angehört und heute höchstens nur noch ein geschichtliches Interesse hat, so soll zur Vollständigkeit dieses Kapitels doch eine gedrängte Beschreibung der besten jener zahlreichen älteren Vorschriften gegeben werden.

Bei der Bereitung der natürlichen Krapplacke bediente man sich in der zweiten Hälfte des vorigen Jahrhunderts fast ausschließlich des sogenannten Garancins (Krappkohle) als Ausgangsmaterial, ein Zwischenprodukt, das angeblich zuerst von Colin und Robiquet durch Behandeln des gemahlenen Krapps mit konzentrierter Schwefelsäure erhalten wurde, und aus einem Gemische verkohlter Holzfaser und der Gesamtmenge des im Krapp vorhandenen und durch die Schwefelsäure isolierten Farbstoffes bestand. Die Gewinnung des Garancins, das teils als Handelsartikel galt, teils von den Farbenfabrikanten selbst hergestellt wurde, beruhte auf der Beobachtung, daß der Farbstoff des Krapps durch die Einwirkung der Schwefelsäure nicht zerlegt wird, womit die Möglichkeit gegeben ist, durch Verkohlung der den Farbstoff einschließenden Holzfaser, jenen frei zu machen und dabei in eine den Zwecken seiner Verwendung vorteilhafte Form überzuführen. Der gemahlene Krapp wurde, um ihm Zucker, Gummi und lösliche organische Verbindungen zu entziehen und vorhandene Kalksalze zu zersetzen, zuerst einige Tage in Wasser, welches 0,5—0,75 % Schwefelsäure enthielt, eingeweicht, die Masse auf Filter gebracht und hier so lange mit angesäuertem Wasser gewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit nicht mehr gelb gefärbt war. Der so gereinigte, durch starken Druck in einen halbtrockenen Zustand übergeführte Krapp wurde alsdann in mit Blei ausgeschlagenen Kästen einer Behandlung mit gleichen Gewichtsteilen Schwefelsäure von 66° Bé unterzogen, wobei nach einigen Tagen eine vollständige Verkohlung des Holzstoffes eintrat und die Masse ein kohlenartiges, schwarzes Aussehen annahm. Zur Entfernung der Schwefelsäure wurde diese Krappkohle in Bottichen, welche mit einer Art Filtervorrichtung versehen waren, so lange ausgewaschen, bis das abfließende Waschwasser nicht mehr sauer reagierte. Der im Filter verbliebene Rückstand war das vorgenannte Garancin, welches nunmehr — richtige Behandlung vorausgesetzt — im günstigsten Falle doppelt soviel Farbstoff enthalten sollte, als die gleiche Gewichtsmenge gemahlenen Krapps.

Zur Weiterverarbeitung auf Alizarinlacke wurde die Krappkohle in hölzernen Bottichen mit der etwa 80fachen Menge Wasser übergossen, ungefähr 3/4 ihres Gewichtes eisenfreier Alaun zugesetzt und unter Einleiten von Dampf das Gemisch durch mehrere Stunden ausgekocht. War dann nach längerer Zeit der Ruhe die Kohle vollständig zu Boden gegangen, so ließ man die darüberstehende klare Flüssigkeit noch heiß durch Flanellfilter ablaufen und unterzog den im Bottich zurückgebliebenen Bodensatz neuerdings einer Auslaugung mit gleichen Wasser- und Alaunmengen. Dieses Verfahren wurde mehrere Male wiederholt, wobei auch der auf den Filtern zurückgehaltene Kohlenrest immer wieder mit dem Bodensatz im Bottich vereinigt wurde. Die orangerot gefärbten Filtrate, getrennt oder miteinander vereinigt, ließ man erkalten, wobei sich ein Teil des darin enthaltenen Farbstoffes in Form von ockergelben, zarten Flocken abschied, die man neuerdings durch Filtration sammelte und zur Darstellung der feinsten Krapplacksorten verwendete, während die Filtrate ausschließlich zur Gewinnung der weniger lebhaften, mehr rosafarbigen Lacke dienten.

Der in der Alaunlösung enthaltene Krappfarbstoff wurde durch Überführung der ersteren in Tonerdehydrat an dieses gebunden, und je nachdem man das Fällungsverfahren mit Kalium- bzw. Natriumcarbonat oder mit Ammoniak, Zinnsalzen, Kreide usw. durchführte, erhielt man anders gefärbte, tiefer getönte oder schwächere Krapplacke. Gewöhnlich wurde die Ausfällung des Alauns nicht bis zur äußersten Grenze getrieben, sondern so gehalten, daß die Filtrate der Lacke noch schwach rötlich gefärbt waren, und zwar aus dem Grunde, um einen Alkaliüberschuß, der auf die Lebhaftigkeit der Färbung von nachteiligem Einflusse wäre, zu vermeiden. Aus diesem Umstande erklärt sich auch die meist harte Beschaffenheit und der glatte, mitunter glasige Bruch der älteren Krapplacksorten.

Seit der Entdeckung des synthetischen Alizarins haben das vorstehend beschriebene und ähnliche Verfahren zur Gewinnung der Krapplacke an Bedeutung verloren und finden heute, wo auch der mißtrauischste Verbraucher nicht mehr an der Vollwertigkeit der künstlichen Alizarinlacke zweifelt, kaum noch Anwendung.

Die heute üblichen Methoden zur Darstellung der Krapplacke weichen ihrem Wesen nach nicht nur erheblich von den älteren ab, sondern ergeben, infolge ihrer großen Vervollkommnung, so tief und prächtig gefärbte Lacke, wie es sich noch vor wenigen Jahrzehnten kaum ahnen ließ. — Allerdings sind auch die neueren Verfahren, trotz ihrer anscheinend sehr geringen Abänderungsmöglichkeit, recht zahlreich und teilweise sehr sorgfältig gehütete Fabrikationsgeheimnisse einzelner Fabriken, deren Wiedergabe an dieser Stelle nicht erwartet werden darf.

Wie schon eingangs dieses Kapitels bemerkt, gründet sich die Entstehung der Krapplacke auf die Bindung der Farbstoffsäure an

das Aluminiumoxyd, das in der Gestalt von Tonerdehydrat mittels Alkalicarbonaten aus der Alaunlösung gemeinsam mit dem Farbstoff gefällt wird, wobei die Menge des Tonerdehydrates in allen Fällen jene weit überschreitet, welche zur Bindung der Farbstoffsäure nötig ist, so daß der Überschuß davon gleichzeitig als Substrat des Lackes dient. Da die Fällung stets kalt vorgenommen wird, so ist die Lackbildung vorerst nur eine höchst unvollkommene, in dem Maße jedoch, wie das Fällungsgemisch allmählich zum Kochen erhitzt wird, schreitet die Entstehung und damit die Lebhaftigkeit des Farblackes immer weiter vor bis zur Vollendung. Die Bindung der Farbstoffsäure an das Tonerdehydrat geht demnach erst nach der Fällung des Farbstoffes unter dem Einflusse der Siedetemperatur vor sich, so daß das Verfahren selbst als ein Vorgang anzusehen ist, der zwischen Fällung und Anfärben steht.

Neben den zur Bildung des Tonerdehydrates nötigen Salzen kommen zumeist noch andere Materialien, wie Türkischrotöl, Natriumphosphat, Kalksalze usw. zur Anwendung, deren Wirkung bei der Entstehung des Farblackes allerdings nur teilweise aufgeklärt ist, sicher ist jedoch, daß bei ihrer Abwesenheit bei weitem nicht so tiefe und feurige Lacke erzielt werden können. Wenn auch die Rolle, welche hierbei das Türkischrotöl als Avivierungsmittel spielt, von seinem gleichen oder doch ähnlichen Verhalten in der Türkischrotfärberei her erklärt werden kann, so ist diejenige der Phosphorsäure bis heute noch ziemlich unklar, denn man weiß nur, daß sie tatsächlich in den Lack übergeht, und dessen Färbung eine höchst unscheinbare ist, wenn die Phosphorverbindung fehlt. Dasselbe gilt auch, und zwar in noch gesteigertem Maße von der Wirkung der Kalksalze, deren Eintritt in den Lack nicht nur wesentlich zur Erhöhung seines lebhaften Aussehens beiträgt, sondern bei einzelnen Farbstoffen dieser Gruppe auch noch nach anderer Richtung hin zur Erzielung günstiger Resultate unbedingt erforderlich ist.

Bei der praktischen Ausführung des Verfahrens spielen in erster Linie die möglichst verdünnten Lösungen der Materialien eine ebenso wichtige Rolle für die Bildung des Farbtones, wie bei der Herstellung der meisten feineren Lacke aus Teerfarbstoffen. Bei der großen Empfindlichkeit des Alizarins gegen Eisen sind eiserne Gegenstände, wie Nägel, Nieten, Rohre usw., soweit sie mit dem Fällungsgemisch in Berührung kommen, in den Apparaten aufs peinlichste zu vermeiden und durch solche aus Blei oder Zinn zu ersetzen.

Man löst am besten:

1. den Farbstoff	1 : 20	und verwendet auf einen Ansatz von dieser Lösung	350 Liter
2. Natriumphosphat	1 : 20		750 Liter
3. Soda, kalziniert	1 : 20		200 Liter
4. Türkischrotöl (50 %)	1 : 10		100 Liter
5. Alaun	1 : 20		250 Liter
6. Kalkwasser	1 : 30		25 Liter

Im Ansatzbottich werden zuerst die kalte Soda- und Farbstofflösung vereinigt, und sofort das Rührwerk in Bewegung gesetzt, worauf nach etwa 10 Minuten die Lösungen des Natriumphosphates und des Türkischrotöles folgen. Wenn nach längerem Rühren eine genügend innige Mischung der Lösungen stattgefunden hat, läßt man langsam und in dünnem Strahle, um eine allzu stürmische Kohlensäureentwicklung zu vermeiden, die Alaunlösung und nach einiger Zeit, deren Dauer von der mehr oder weniger vollkommenen Entweichung der Kohlensäure abhängig ist, die Kalklösung zufließen und hält dann das Gemisch mindestens durch 10—12 Stunden in ununterbrochener Bewegung. Sollte sich dies während der Nachtzeit nicht durchführen lassen, so muß am nächsten Tage das Versäumte nachgeholt und mit dem Erhitzen des Fällungsgemisches erst am darauffolgenden dritten Morgen begonnen werden, da auch diese Behandlung wenigstens 6—8 Stunden dauern soll. Diese letztere Verrichtung erfordert ganz besondere Vorsicht und Aufmerksamkeit, denn erfahrungsgemäß erhält man Alizarinlacke von reinroter feuriger Färbung nur dann, wenn die Erhitzung bis zum Sieden nur ganz allmählich und bei Einhaltung eines bestimmten Zeitraumes erfolgt, der anscheinend dem Zwecke um so besser entspricht, je länger es ausgedehnt werden kann. Man richtet daher die Zuleitung des Dampfes so ein, daß ein wallendes Aufkochen des ganzen Bottichinhaltes erst nach 4—5 Stunden eintritt, worauf man dann, ohne das Rühren zu unterbrechen, noch weitere 2—3 Stunden auf der Siedetemperatur erhält, bis sich eine Zunahme der Tiefe der Farbe nicht mehr feststellen läßt. Es wird dann der Dampf abgestellt, mit dem Rühren aber noch einige Stunden fortgefahren. Der fertige Lack wird mehrere Male gewaschen, filtriert und am zweckmäßigsten bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

Die Erfahrung, daß man in der Türkischrotfärberei die schönsten und feurigsten Färbungen erst beim Dämpfen unter Druck (im Hotflue) erzielen kann, zeitigte in den letzten Jahren eine Anzahl praktischer Vorschläge und Methoden, welche die Gewinnung der feurigsten Alizarinlacke unter einem gewissen Drucke zum Gegenstand haben, und tatsächlich werden gegenwärtig in allen größeren Farbenfabriken nach solchen und ähnlichen Verfahren Krapplacke von großem Feuer und Schönheit gewonnen. Eine derartige Vorschrift ist die folgende:

Lösung I. 10 kg Alizarin von 20 % Trockengehalt werden mit 25 Liter Wasser angeteigt und in eine Lösung von:

1,8 kg kalzinierter Soda in 18 Liter Wasser eingetragen und die Mischung unter beständigem Umrühren innerhalb einer Stunde auf ca. 50° C. erwärmt.

Alsdann mischt man damit eine kalte Lösung von
8,75 kg Natriumphosphat in 87,5 Liter Wasser und
4,00 kg Türkischrotöl (50proz.).

Lösung II. Man löst und mischt innig:

5,300 kg Tonerdesulfat (eisenfrei) in 50 Liter Wasser,

2,500 kg Calciumacetat in 25 Liter Wasser, dann gießt man Lösung I zur Lösung II und erhitzt das Ganze in einem Autoklaven zuerst 1 Stunde ohne Druck und danach etwa 3 Stunden lang bei 4—5 Atmosphären Druck. Hierauf wird der Lack gut ausgewaschen, filtriert und, wie vorher angegeben, bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

Will man die eben beschriebene Methode auch auf das früher angegebene Verfahren (S. 755) anwenden, so kocht man den danach erhaltenen Lack nur etwa 1 Stunde bei offenem Dampfe, filtriert ihn und bringt ihn, ohne auszuwaschen, in den Autoklaven, wo er, wie vorhin angegeben, 2—3 Stunden unter 4—5 Atmosphären Druck gedämpft wird. Nach anderen Vorschriften wird zuerst das Tonerdehydrat dargestellt und vollkommen salzfrei gewaschen und dann mit diesem weiter verfahren, wie vorstehend angegeben.

Außer den roten Alizarinfarbstoffen lassen sich nach den vorstehend angeführten Verfahren auch die übrigen Beizenfarbstoffe zu mehr oder weniger brauchbaren, stets aber sehr echten Farblacken verarbeiten, und zwar Alizarinorange, Alizarinbraun, Alizaringranat (Alizarinmarron), Alizaringelb, Alizarinblau (Anthracenblau, Alizarinindigblau usw.), Säurealizarinblau, Alizaringrün, Galleïn, Galloflavin in Teig, Alizarinschwarz und Coeruleïn usw.

Für Alizarinorange, Alizarinblau, Alizarinindigblau und Alizaringrün muß man jedoch mitunter in der Arbeitsweise insofern eine kleine Änderung eintreten lassen, als man diese Farbstoffe nicht wie das Alizarinrot mit der Soda zusammen löst, sondern in der 6fachen Menge Wasser verteilt, mit der Tonerdesulfat- oder Alaunlösung mischt, und diese dann mit der Soda-Natriumphosphat-Türkischrotöllösung fällt, also umgekehrt, wie auf S. 755 angegeben wurde, verfährt. Im übrigen bleiben alle Verrichtungen dieselben.

Ein besonderes Verfahren zur Herstellung von Farblacken aus Coeruleïn schlägt die Badische Anilin- und Sodafabrik vor, deren Vorschrift wir hier wiedergeben wollen.

Danach werden 10 kg Coeruleïn mit 125 Liter Wasser verrührt, 20 kg Natriumbisulfit 38—40° Bé zugefügt und die Mischung bei gewöhnlicher Temperatur 12 Stunden sich selbst überlassen. Nachdem man dann nochmals 125 Liter Wasser zugesetzt hat, erhitzt man mit Dampf auf 70° C., filtriert und verdünnt die klare Lösung weiter mit 500 Liter Wasser. Alsdann bringt man die Flüssigkeit zum Sieden, fügt 20 kg Kalialaun in Mehlform auf einmal zu, kocht ohne Unterbrechung 30 Minuten lang, und, nachdem man weitere 15 kg Natriumbisulfit 38—40° Bé zugesetzt hat, neuerdings eine halbe Stunde. Der abgeschiedene Lack wird dann filtriert, gewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

Der Umstand, daß bei allen den beschriebenen Verfahren gleichzeitig mit dem Farblack auch das Substrat erhalten wird, bedingt — gewissenhafte Beaufsichtigung der einzelnen Arbeitsweisen vorausgesetzt — zweifellos einen stets gleichmäßigen Ausfall der Farblacke, sowohl hinsichtlich der Tiefe und des Feuers ihrer Färbung, als auch ihrer übrigen physikalischen Beschaffenheit, so daß diese Verfahren trotz ihrer Umständlichkeit und der mitunter recht langen Zeitdauer, welche die einzelnen Hantierungen in Anspruch nehmen, mit zu den zuverlässigsten gehören, welche die Farbenfabrikation kennt. Durch kleine Abänderungen in den Mengenverhältnissen der verschiedenen Materialien, sowie durch geringe Zusätze von Abstimmungsmitteln, wie Eisen- und Zinnsalze, ferner durch passende Mischungen der Farbstoffe unter sich hat man es zudem in der Hand, nach einer oder der anderen der beschriebenen Methoden eine große Anzahl sehr schöner und echter Farblacke herzustellen, die zu mannigfachen technischen Zwecken Verwendung finden können, namentlich aber wegen ihrer hervorragenden Eigenschaften für das graphische Gewerbe, die Kunstmalerei usw. sehr wertvoll sind.

VI. Die unlöslichen Azo- und Diazofarbstoffe und ihre Anwendung zur Farblackherstellung.

Die erste Anregung, unlösliche Azofarbstoffe direkt auf der Faser zu erzeugen, ging von R. Holliday in Huddersfield und von Fr. Graessler in Cannstatt aus, ohne daß jedoch die von ihnen vorgeschlagenen Methoden sich Eingang in die Praxis verschaffen konnten, aus Gründen, die in der damals noch schwierigen Ausführbarkeit dieser Verfahren zu suchen sind. Kurze Zeit, nachdem der Chemiker Horace Köchlin auf der Pariser Weltausstellung (1889) eine Reihe von auf der Faser entwickelten Azofarbstoffen nach einem von ihm geheim gehaltenen Verfahren vorführte, veröffentlichten die Höchster Farbwerke ein Verfahren, das sich sowohl durch große Einfachheit, als auch absolute Sicherheit auszeichnete und deshalb rasch allgemeine Aufnahme in der praktischen Zeugfärberei und -druckerei fand.

Dem Wesen nach ist die Höchster Methode noch heute dieselbe geblieben und hat nur seit der Zeit ihrer Auffindung und Veröffentlichung eine stete Erweiterung gefunden, so daß sie sich gegenwärtig auf eine Reihe von Farbtönen, angefangen vom grünstichigsten Gelb, durch Rot, Bordeaux und Blau bis zum tiefsten Schwarz erstreckt, einer Farbenskala, der nur ein reines Grün fehlt.

Die Möglichkeit, diese große Anzahl von Azofarben ohne technische Schwierigkeit direkt auf der Faser entwickeln zu können, legte bald den Gedanken nahe, das Verfahren auch für die Farblackfabrikation nutzbar zu machen. Die anfänglich sich hier bietenden

Schwierigkeiten — wie die meist unzureichenden Einrichtungen mittlerer und kleinerer Farbenbetriebe, die Beschaffung genügender Mengen von Eis, namentlich im Sommer usw. — sind heute einesteils durch die Vereinfachung des Verfahrens selbst (z. B. Herstellung des Azophorrotes[1], d. i. diazotiertes Paranitranilin), anderseits aber auch durch die in der Farblackfabrikation immer mehr platzgreifenden Verbesserungen hinsichtlich der Apparatur usw., so gut wie überwunden, so daß das unterdessen auch auf eine größere Anzahl von Azofarben ausgedehnte Verfahren Gemeingut der meisten besseren Farbenbetriebe geworden, und so ziemlich die ganze Reihe der Entwicklungsfarben — wohl auch kurz „Eisfarben“ genannt — im Farbenhandel zu finden ist.

Die unlöslichen Azofarben sind sogenannte Naphtholazofarbstoffe, die durch Einwirkung diazotierter aromatischer Amine oder Diamine auf Naphthol erhalten werden, und zwar sind die mittels Betanaphthol hergestellten speziell für die Farblackfabrikation insofern die wertvollsten und wichtigsten, als sie sich vor allen anderen durch ihre größere Lebhaftigkeit, hervorragende Lichtbeständigkeit und vollkommen Wasserechtheit auszeichnen, und ihre Darstellungsweise entschieden die weit einfachere ist. Der Bildungsprozeß des Farbstoffes besteht in der Vereinigung, d. h. Kuppelung der aus den Aminen hergestellten Diazoverbindungen mit dem Betanaphthol; die bequeme und sichere Ausführung des Verfahrens beruht auf der richtigen Reihenfolge der Behandlung, der Neutralisation der salzsauren Diazoverbindungen und des beim Diazotieren verwendeten Salzsäureüberschusses durch ein Alkali. Die Erzielung feuriger Farbtöne hängt in erster Linie von dem glatten Verlaufe der Kuppelung ab, der sich wiederum nur durch die genaue Einhaltung bestimmter Bedingungen bei der Einwirkung der beiden Farbstoffbestandteile aufeinander dahin regeln läßt, daß befriedigende Ergebnisse erwartet werden dürfen.

Die erste Verrichtung bei der Gewinnung der unlöslichen Azofarbstoffe bezweckt die Überführung des Betanaphthols in die lösliche Form, als welche sich das Naphtholnatrium als geeignetste bewährt hat. Zur Herstellung des letzteren wird die abgewogene Menge Betanaphthol mit etwas heißem Wasser zu einem mäßig dicken Brei angeteigt, eine entsprechende Menge Natronlauge zugefügt und eventuell erwärmt, bis alles Naphthol klar gelöst ist. Die Reinheit der Natronlauge spielt hierbei insofern eine Rolle, als verunreinigte, besonders sulfathaltige Natronlauge weniger schöne Färbungen bewirkt. Die Menge der Natronlauge in der Naphthollösung ist in vielen Fällen, speziell aber bei den dunklen Azofarben, eine wesentlich größere, als zur Bildung des Naphtholnatriums nötig wäre, und zwar aus verschiedenen Gründen. Einmal gestattet die

[1] Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Hoechst a. M.

größere Alkalität der Naphthollösung, die Diazolösung saurer und damit weniger leicht zersetzbar zu halten, anderseits bewirkt ein Überschuß von Natronlauge eine weit größere Sattheit des Farbtones, doch darf man damit auch nicht zu weit gehen, da in solchen Fällen manche der entstehenden Azofarben leicht zum Bronzieren neigen. Die Naphtholnatriumlösung bräunt sich mit der Zeit durch den Einfluß von Luft und Licht, wodurch die mit solchen Lösungen hergestellten Farben ein bräunliches, trübes Aussehen erhalten. Aus diesem Grunde ist das Naphtholnatrium stets kurz vor seinem Gebrauche herzustellen, oder doch wenigstens in geschlossenen Gefäßen aufzubewahren.

Die zweite, mehr Aufmerksamkeit und Sorgfalt erfordernde Verrichtung ist die Herstellung der Diazolösung — die sogenannte Diazotierung.

Die Diazo- bzw. Tetrazoverbindungen der Amine und Diamine entstehen durch Einwirkung freier salpetriger Säure auf die salzsauren oder schwefelsauren Salze dieser aromatischen Amidobasen, und da sie in der Regel leicht zersetzliche Verbindungen darstellen, so erfordert ihre Gewinnung die Einhaltung bestimmter Bedingungen, von denen die wichtigsten nach Angaben der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. in folgendem besprochen werden sollen.

1. Säureüberschuß. Die Diazotierung der meisten aromatischen Amine erfolgt am glattesten bei Gegenwart eines gewissen Säureüberschusses. Gleichzeitig verlangsamt oder verhindert aber die Anwesenheit freier Mineralsäure die Bildung von Zersetzungsprodukten der Diazolösung (Diazoamidokörper, Phenole usw.). Der in der Praxis angewendete Säureüberschuß beträgt ca. 20—50 %, seltener 75—100 % von der zur Bildung der Salze der Amine und zur Zersetzung des Nitrits notwendigen Menge Säure.

2. Nitritüberschuß. Ebenso wie ein Überschuß an freier Säure wirkt überschüssige freie salpetrige Säure sehr günstig, indem die Diazotierung glatter verläuft und der durch das Rühren beim Diazotieren bewirkte Verlust an salpetriger Säure wieder ersetzt wird. Doch soll ein zu großer Überschuß von Nitrit (über 10 %) vermieden werden, da er einerseits aus ökonomischen Gründen unzulässig ist, anderseits aber die dabei in größeren Mengen auftretenden salpetrigsauren Dämpfe die Gesundheit der Arbeiter gefährden.

In größeren Betrieben ist es bequem, das zu den Diazotierungen dienende Nitrit in gelöster Form vorrätig zu halten. Vor der Herstellung der Lösung bestimmt man zweckmäßig durch Titration mittels Kaliumpermanganat den Gehalt des Natriumnitrits an salpetrigsaurem Natron.

3. Temperatur. Die zur Entstehung und Konservierung der Diazoverbindungen günstigste Temperatur ist die des schmelzenden Eises, und es hat demnach die Diazotierung der meisten Amine bei

einer Temperatur von ca. 0° bis höchstens 5° C. stattzufinden. Da beim Diazotieren stets eine bedeutende Erwärmung der Flüssigkeiten eintritt, so ist es notwendig, mit einem entsprechenden Eisüberschuß zu arbeiten, um der schädigenden Wirkung dieser Reaktionswärme rechtzeitig vorzubeugen. Auf den günstigen Verlauf des Diazotierungsvorganges ist jedoch auch die Konzentration der Lösungen von wesentlichem Einfluß, denn in je konzentrierteren Lösungen die Diazotierung erfolgt, in um so größerem Maße muß die Entwicklung der Reaktionswärme stattfinden und um so größer ist die Eismenge zu wählen, um deren schädliche Wirkung zu verhindern. Aus diesem Umstande läßt sich aber auch ohne weiteres folgern, daß in sehr verdünnten Lösungen die Diazotierung schließlich auch ohne Anwendung von Eis gelingen muß, eine Tatsache, aus welcher sich in der Praxis zum mindesten durch bedeutende Verminderung der meistens schwer zu beschaffenden Eismenge Nutzen ziehen läßt. Aber nicht alle hier in Betracht kommenden Amine verlangen die Einhaltung so niedriger Temperaturen, wie oben angegeben, es gibt im Gegenteil aromatische Amine, welche am besten bei gewöhnlicher Temperatur oder sogar lauwarm diazotiert werden können.

Kalt werden diazotiert: die Nitraniline, Nitrotoluidine, die Naphthylamine, Benzidin, Tolidin, Dianisidin, Diphenetidin, Chloranisidin, Azoschwarzbase usw., während bei 20—30° C. am vorteilhaftesten Amidoazobenzol, Amidoazotoluol und Nitrophenetidin (Blaurot O) diazotiert werden.

Der Umstand, daß die in der Praxis verwendeten Diazoverbindungen zu ihrer Herstellung größerer Mengen Eis benötigen, hat der Farbentechnik Veranlassung gegeben, nach Produkten zu suchen, welche die Diazoverbindungen in haltbarer Form enthalten. Unter den haltbaren Diazoverbindungen sind es die von den Farbwerken vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst dargestellten Azophorfarben: Azophorrot P.N. und -orange M.N., welche bei ihrer Anwendung keiner künstlichen Kühlhaltung bedürfen. Wegen des Wegfalles der bekanntlich besonders sorgfältig auszuführenden Diazotierung und des ungemein einfachen Verfahrens mit den Azophorfarben verdienen diese in der Farblackfabrikation ganz besondere Beachtung.

Azophorrot ist die haltbar gemachte Diazoverbindung des Paranitranilins. Es stellt ein gelblich gefärbtes sehr leichtes Pulver dar, das in Wasser unter Hinterlassung einer unbedeutenden Menge Rückstand (0,5—1 %) ziemlich leicht löslich ist. Es ist hygroskopisch und muß gut verschlossen, an einem trockenen, nicht zu warmen Orte, vor direktem Lichte geschützt, aufbewahrt werden.

Das Lösen des Azophorrotes geschieht nach Angaben der Höchster Farbwerke am besten in einem oben offenen Fasse, das knapp oberhalb des Bodens mit einem Ablaßhahne versehen ist. Man gibt etwas Wasser in das Faß und sodann die abgewogene

Menge Azophorrot, rührt tüchtig um und füllt mit Wasser auf. Nach einigem Umrühren und Ruhenlassen ist der leichte, voluminöse Lösungsrückstand an die Oberfläche der Flüssigkeit getreten, worauf diese bis auf einen kleinen Rest klar abgelassen werden kann. Durch Nachwaschen mit Wasser und Filtrieren durch ein Wollfilter kann der letzte Rest der Lösung noch nutzbar gemacht werden.

4. Feine Verteilung der Amidobasen oder deren Salze. Da die salz- oder schwefelsauren Salze der zu diazotierenden Amine hauptsächlich in Gegenwart eines Säureüberschusses meist nur sehr schwer löslich sind, so erfolgt in vielen Fällen die Einwirkung der freien salpetrigen Säure auf die als feine Kristalle ausgeschiedenen Salze. Hierbei erfolgt nur dann deren vollkommene Lösung als Diazokörper, wenn diese Salze in möglichst feiner (mikrokristallinischer) Form vorhanden sind. Größere Kristallaggregate werden von der salpetrigen Säure jedoch nicht angegriffen. Es ist somit die Form feinster Verteilung, in welcher die Amine entweder als Salze oder als freie Base zur Verwendung gelangen, von größter Wichtigkeit für den Ausfall der Diazotierung, wobei man entweder 1. zuerst die Amidobase in das möglichst fein verteilte, salzsaure oder schwefelsaure Salz überführt und darauf die Nitritlösung einwirken läßt, oder 2. aus der Amidobase und der Nitritlösung eine sogenannte Nitritpaste bereitet und diese in verdünnte Salz- oder Schwefelsäure einträgt.

Bevor wir auf die Besprechung der Darstellung der für die Farblackfabrikation in Betracht kommenden unlöslichen Azofarben übergehen, wird es zweckmäßig sein, das Wichtigste über die hierbei zur Verwendung kommenden Naphthole und Amidobasen anzuführen.

a) Naphthole.

Von den beiden bekannten Naphtholen ist das Betanaphthol (β-Naphthol) das bei weitem wichtigere, denn während sich die damit erzielten Farben nicht nur durch größere Licht- und Wasserechtheit, sondern hauptsächlich auch durch hervorragende Lebhaftigkeit auszeichnen, sind die mit Alphanaphthol (α-Naphthol) hergestellten unlöslichen Naphtholazofarbstoffe in den meisten Fällen von dunklerer unscheinbarer Färbung und zum Teil von weit geringerer Lichtbeständigkeit, weshalb das Alphanaphthol in der Farbenfabrikation so gut wie gar keine Anwendung findet, es sei denn in Mischungen mit Betanaphthol zum Abdunkeln gewisser Farblacke.

Das Betanaphthol wird sowohl in Stücken, als auch in Form eines fein gemahlenen Pulvers in den Handel gebracht, und natürlich bietet die Anwendung des gemahlenen Produktes gegenüber jenem in Stücken schon insofern wesentliche Vorteile, als es sich viel rascher, durch Übergießen mit heißem Wasser und Natronlauge in Lösung bringen läßt.

Trotzdem meistens sehr reines Betanaphthol in den Handel

kommt, erweist sich für den gleichmäßigen Ausfall der herzustellenden Naphtholazofarben eine genaue Kontrolle dieser Rohstoffe als sehr zweckmäßig. Hierbei bietet die gute Löslichkeit des Betanaphthols in Alkohol ein ausreichendes Kriterium, denn es gelingt auf diese Weise leicht, etwa vorhandene, in Alkohol unlösliche Verunreinigungen, absichtliche oder zufällige Beimischungen, wie Kochsalz, Sulfat, Dextrin usw. nachzuweisen, bzw. quantitativ zu bestimmen. Von wesentlicher Bedeutung ist auch, daß das Betanaphthol aus den oben angeführten Gründen ganz oder möglichst frei von Alphanaphthol sei, da schon Bruchteile eines Prozentes davon genügen, namentlich das für die Farblackfabrikation so wichtige Paranitranilinrot in merklichem Maße zu trüben.

Außer Betanaphthol finden noch gewisse Naphtholverbindungen Anwendung, von denen Betanaphthol R zur Erzielung sehr blaustichiger Paranitranilinrottönungen das wichtigste ist.

b) Amidobasen.

Von den bis jetzt in die Praxis eingeführten und auf S. 760 genannten Amidobasen sind das Paranitranilin, Nitrotoluidin, Benzidin, Tolidin, Dianisidin und Alphanaphthylamin von weitaus größerer Bedeutung. Neben diesen kämen noch das Amidobenzol, das ein sehr blaustichiges Rot, und das Amidoazotoluol, das sehr satte Granatfarben liefert, in Betracht, doch stehen die mit ersterer Base hergestellten Farben hinsichtlich der Lichtbeständigkeit wesentlich gegen das Paranitranilinrot zurück.

Paranitranilin. Die im Handel befindlichen Paranitraniline sind folgende:

Paranitranilin gelblich — für gelbstichiges Rot und
„ extra — für blaustichiges Rot und
„ extra mit Blaustich zur Erzielung des höchsten erreichbaren Grades der Leuchtkraft und Bläue.

Die hier genannten Paranitranilinmarken sind sämtlich entweder in fein gemahlener oder fein kristallinischer Form als Pulver, oder aber als 25proz. sogenannte Nitritpasten, welche die zur Diazotierung notwendige Menge Nitrit schon enthalten, im Handel, und können, seitdem es gelungen ist, das Paranitranilin in von seinen Isomeren befreitem Zustande zu gewinnen, durchweg als chemisch rein angesehen werden. Da das gemahlene Paranitranilinpulver sehr voluminös ist und sich mit Wasser wegen der eingeschlossenen Luft nur schwierig netzt, ist die fein kristallinische Form in der Praxis vorzuziehen, denn sie bietet den Vorteil entschieden leichterer Verarbeitung beim Lösen in Salzsäure, und nur in Fällen, wo man sich etwa die Nitritpaste selbst herstellen will, wird man dem fein gemahlenen Pulver den Vorzug geben.

Zu Zwecken der Farblackfabrikation wird man wohl von der Verwendung der Nitritpaste absehen und ausschließlich mit dem fein kristallinischen Pulver arbeiten, zu dessen Lösung als salzsaures, seltener schwefelsaures Salz die Nitritlösung in der Kälte hinzugegeben wird. Das Überführen in die salz- oder schwefelsauren Salze, welche aus früher schon erwähnten Gründen in möglichst fein verfeilter Form ausfallen müssen, wird dadurch bewerkstelligt, daß man die abgewogene Menge Paranitranilin in kochendem Wasser unter Zusatz der Säure löst, wobei 1 Mol. Paranitranilin 2,2—2,5 Mol. Salzsäure bzw. 1,1—1,25 Mol. Schwefelsäure zur vollständigen Umsetzung beansprucht. Wenn nach erfolgter Lösung unter fortgesetztem Rühren die Flüssigkeit langsam gekühlt wird, so scheidet sich das Salz gewöhnlich in so fein kristallinischer Form aus, daß auf den Zusatz von Eis und der Nitritlösung leicht seine vollständige Diazotierung erfolgt.

Um die Anwendung des Eises beim Diazotieren zu umgehen, hat man auch versucht, ohne Eis zu demselben Ziele zu gelangen, was jedoch nur möglich ist, wenn man mit einem sehr bedeutenden Säureüberschuß und in sehr verdünnten Lösungen arbeitet. Da immerhin Fälle in der Fabrikation eintreten können, die ein Zurückgreifen auf dieses allerdings etwas umständliche Verfahren erfordern, so sollen in folgendem die eine befriedigende Diazotierung ergebenden Verhältnismengen der Materialien angeführt werden.

1,4 kg Paranitranilinpulver extra werden mit 3,0 Liter heißem Wasser gut verrührt, sodann 2,8 Liter Salzsäure 22° Bé zugesetzt und 1/4 Stunde ununterbrochen gerührt. Hierauf fügt man noch 12,5 Liter sehr kaltes Brunnenwasser und auf einmal 1,6 Liter Nitritlösung (290 g im Liter) zu und rührt bis zur vollständigen Diazotierung. Natürlich läßt sich die Wassermenge beliebig erhöhen. Vor dem Gebrauch ist die erhaltene Flüssigkeit (Diazolösung) auf mindestens 100 Liter mit kaltem Wasser zu ergänzen.

Nitrotoluidin wird als bräunlichgelbes Pulver oder als 25proz. Nitritpaste in den Handel gebracht, gibt mit Betanaphthol ein lebhaftes Orange und verhält sich in seinen übrigen Eigenschaften dem Paranitranilin sehr ähnlich.

Nitrophenetidin (Blaurot O) kann zur Herstellung lebhafter rosa- oder blaustichiger Rottönungen dienen, denen eine ziemlich gute Lichtbeständigkeit eigen ist. Blaurot O (Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst) ist 25proz. Ortho-Nitroparaphenetidin und wird ohne Eis und zwar bei einer Temperatur von ca. 15—20° C. diazotiert. Die Diazotierung ist mit vorhergehender Bereitung der Nitritpaste bei entsprechendem Nitritüberschuß eine vollständige, und die erhaltenen Diazoverbindungen zeichnen sich durch große Beständigkeit aus.

Amidoazobenzol gibt mit Betanaphthol sehr blaustichige und satte Rotfärbungen von ziemlicher Echtheit. Seine Diazotierung

erfolgt am günstigsten bei 15° C., also ebenfalls ohne Anwendung von Eis.

Amidoazotoluol kommt sowohl als Base, wie auch als 100proz. salzsaures Salz in den Handel. Seine Diazoverbindungen liefern mit Betanaphthol ein sattes Granatrot von guter Lichtechtheit. Das Amidoazotoluol hat ebenfalls den Vorteil, ohne Eis diazotiert zu werden, und zwar wie das vorige, bei einer Temperatur von 15° C.

Alphanaphthylamin wird unter der Bezeichnung „Alphanaphthylaminsalz S" von den Höchster Farbwerken als ein weißes, in Wasser fast unlösliches Pulver von feinster Form in den Handel gebracht. Es läßt sich, mit Wasser, Eis und Salzsäure bzw. Schwefelsäure angeteigt, auf Zusatz der erforderlichen Menge Nitritlösung leicht diazotieren und gibt mit Betanaphthol dunkel bordeauxrote Tönungen, die sich durch gute Lichtechtheit auszeichnen. Da es bei der Diazotierung dieser Amidobase vor allen anderen ähnlichen Produkten auf eine sehr feine Verteilung ankommt, so findet man zuweilen das Alphanaphthylamin auch als salzsaures Salz in feinstverteilter Form als Teil im Handel, doch kommt dieses Produkt für die Farblackfabrikation heute nur noch bei Ausnahmefällen in Betracht und die Diazotierung wird dann in derselben Weise, wie angegeben, bewerkstelligt. Zu bemerken ist, daß dem Chlorhydrat einige Übelstände anhaften, die darin bestehen, daß der Teig beim Transport und während des Lagerns durch Eintrocknen leicht in eine grobkristallinische Form übergeht und durch den Einfluß von Luft und Licht sich dunkel färbt. Solche altgewordene Chlorhydratpasten sind dann schwerer und nur unter Hinterlassung eines größeren oder geringeren Rückstandes diazotierbar.

Benzidin (Benzidinbase bzw. Benzidinsulfat) dient zur Herstellung von Braunfärbung mittels Betanaphthol, welche durch teilweisen Ersatz des Betanaphthols durch Alphanaphthol beliebig abgedunkelt werden können. Die braune Farbe ist ziemlich lichtecht. Benzidin hat für die Farbenfabrikation nur eine untergeordnete Bedeutung.

Tolidin verhält sich in seinen Eigenschaften ähnlich dem vorigen, nur ist das mit Betanaphthol erhaltene Braun etwas violettstichiger und dessen Lichtechtheit etwas besser.

Die fabrikmäßige Herstellung der unlöslichen Azofarben

läßt sich nach einem für alle Amidobasen typischen Verfahren vornehmen, das in drei Hauptoperationen zerfällt, nämlich:

1. Herstellung der alkalischen Betanaphthollösung,
2. Herstellung der Diazolösung, d. i. Diazotierung der Amidobase,
3. Vereinigung (Kuppelung) beider Lösungen.

Zur Durchführung dieses Verfahrens bedarf man zweier Bottiche von 1000 und 3500 Liter Inhalt, von denen der kleinere so über dem größeren aufgestellt wird, daß sein Inhalt bequem in diesen eingelassen werden kann. Beide Bottiche sind vorteilhaft mit Rührwerken auszustatten. Der kleinere Bottich dient zur Bereitung der Diazolösung, der größere zum Auflösen des Betanaphthols und zur Aufnahme des Substrats. Aus den vorhergehenden allgemeinen Ausführungen geht hervor, daß die unlöslichen Azofarbstoffe ihrer Färbung nach um so lebhafter ausfallen, in je verdünnteren Lösungen sie entstehen, ein Umstand, der die Wahl möglichst groß bemessener Ansatzgefäße nahelegt. Die oben angegebenen Maße der Bottiche dürfen demnach nicht als für jeden Betrieb geltend aufgefaßt werden, sondern sind den in unseren folgenden Ausführungen beispielsweise gewählten Mengenverhältnissen angepaßt.

1. Herstellung der Betanaphthollösung.

Sie kann direkt im Ansatzbottich selbst, also im unteren und größeren, in der Weise vorgenommen werden, daß man etwa 200 Liter Wasser einlaufen läßt und dann 7,5 kg vorher mit Wasser angeteigtes Betanaphthol, zur gleichmäßigeren Verteilung am besten durch ein Sieb, einträgt. Nachdem das Rührwerk in Bewegung gesetzt und eine genügende Verteilung des Naphthols durch die ganze Flüssigkeit erreicht ist, läßt man langsam 15 Liter Natronlauge von 20,5° Bé zufließen und das Rührwerk so lange in Bewegung, bis sich alles Betanaphthol klar gelöst hat. Sollte die Lösung zu langsam vor sich gehen, so ist es zweckmäßig, das Gemisch auf 40—45° C. durch Einleiten von Dampf zu erwärmen.

Nach vollständiger Lösung des Betanaphthols erfolgt meist sofort die Zugabe des Substrates: Schwerspat, Blanc fixe, Tonerdehydrat usw., die nach der herkömmlichen Methode zuerst mit Wasser angeteigt und in dieser Form durch ein feinmaschiges Sieb zugeschlämmt werden. Danach ergänzt man die Flüssigkeitsmenge auf 900 Liter und fügt, wenn die Kuppelung bei weniger als 5° C. vorgenommen werden muß, so lange Eis hinzu, bis die vorgeschriebenen Temperaturgrade eingetreten sind.

2. Herstellung der Diazolösung.

Die Diazotierung der Amidobasen wird in den Fabriken in verschiedener Reihenfolge der einzelnen Verrichtungen vorgenommen, wobei man sich wohl ausschließlich von dem Bestreben leiten läßt, einen Verlust an salpetriger Säure nach Möglichkeit zu vermeiden, was in den meisten Fällen jedoch nur unvollkommen gelingen dürfte, denn ein Entweichen von freier salpetriger Säure findet immer, auch beim vorsichtigsten Arbeiten statt.

Da die wichtigsten für eine glatte Diazotierung geltenden Bedingungen schon eingangs dieses Artikels näher besprochen wurden,

so erübrigt hier nur die Beschreibung des rein technischen Teiles der einzelnen Arbeiten.

Der kleinere Bottich wird zu Beginn der Arbeit mit ca. 300 Liter kaltem Wasser beschickt und dann das Rührwerk in Bewegung gesetzt. Unterdessen übergießt man in einem oben offenen Petrolfasse, das man eigens zu diesem Zwecke hält, 7 kg gemahlenes Paranitranilin extra mit 60 Liter kochendem Wasser, rührt gut um und fügt zu der Mischung 11 Liter Salzsäure von 22° Bé. Wenn nach anhaltendem Rühren eine vollständige Lösung erzielt ist, so läßt man langsam abkühlen, damit sich das Paranitranilin in feinst verteilter Form ausscheidet. Ist das geschehen, so wird die Flüssigkeit mit einem Schöpfbecher in den Diazotierungsbottich gegossen, eine hinreichende Menge Eis (etwa 50—60 kg) zugesetzt und nun so lange gerührt, bis die ganze Flüssigkeit eine Temperatur von höchstens 5° C. angenommen hat. Dieser Temperaturgrad ist der für die Diazotierung günstigste, und man gießt daher ohne weiteres die Nitritlösung, und zwar auf einmal hinzu, natürlich ohne das Rühren einzustellen. Auf 7 kg Paranitranilin benötigt man, unter Berücksichtigung eines gewissen Überschusses an salpetriger Säure, 13 Liter Nitritlösung, welche 290 g im Liter (oder auf die ganze Menge bezogen 3,770 kg Nitrit) enthält. Nach beendigter Diazotierung, deren glatter Verlauf durch ununterbrochenes Rühren unterstützt werden muß, wird die Flüssigkeit im Bottich auf 500 Liter durch Zufügen von kaltem Wasser (oder auch noch weiterer Mengen von Eis) ergänzt und die so gewonnene Diazolösung sofort zur Kuppelung mit dem im darunter stehenden Bottich befindlichen Betanaphthol verwendet.

Man öffnet den dicht über dem Boden des Diazotierungsbottichs angebrachten Ablaßhahn und läßt die Diazolösung langsam und in möglichst dünnem und gleichmäßigem Strahle, unter fortgesetztem Umrühren in die Naphthollösung fließen. Die Bildung des unlöslichen Azofarbstoffes (Kuppelung) aus dem Natriumsalze des Betanaphthols mit der Diazoverbindung erfolgt sofort beim Zusammentreffen dieser beiden Bestandteile, aber trotz der Raschheit der Kuppelung sind dennoch gewisse Unterschiede bei den einzelnen Diazoverbindungen zu bemerken. So hängt z. B. unter anderem die Kuppelungsgeschwindigkeit sehr von der Beschaffenheit der Diazolösung ab, was am deutlichsten schon daraus hervorgeht, daß beispielsweise Paranitrodiazobenzol weit rascher kuppelt, als das daraus hergestellte Azophorrot. Diese Beobachtungen, auf deren Erklärung hier nicht näher eingegangen werden kann, machen ein unter Umständen noch stundenlang fortzusetzendes Umrühren der Fällungsflüssigkeit auch nach der stattgefundenen Vereinigung beider Lösungen zur unerläßlichen Bedingung. Anderseits bezweckt diese Behandlung aber auch eine nachträgliche feinere Verteilung des entstandenen Azofarbstoffes, soweit hierbei nicht schon eine entsprechende Verdünnung

der Lösungen maßgebend ist, und damit auch eine gleichmäßige Anfärbung der Substrate, welcher Umstand wiederum für die Lebhaftigkeit und den jederzeit gleichmäßigen Ausfall der Nüancen von größter Bedeutung ist.

Der fertige Farblack wird gleich im Ansatzbottich zwei- bis dreimal mit kaltem Wasser gewaschen, filtriert, gepreßt und in der herkömmlichen Weise getrocknet.

Wenn man beabsichtigt, denselben Farblack mit Azophorrot PN patentiert herzustellen, so vereinfacht sich das Verfahren in dem Sinne, wie schon bei der Beschreibung dieses Produktes angeführt wurde, ganz wesentlich. Man benötigt auf die oben angegebenen 7,5 kg Betanaphthol etwa 28 kg Azophorrot, das in 250 Liter Wasser, wie bereits angegeben, gelöst wird. Die Lösung wird dann ebenfalls auf 500 Liter eingestellt und dann damit genau ebenso verfahren, wie mit jeder anderen Diazolösung, nur daß eine Abkühlung mit Eis nicht vorherzugehen braucht.

Die Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen hat ebenfalls ein Verfahren, welches ohne Kühlung arbeitet, bekannt gegeben. Es sei hier mitgeteilt:

Es werden 13,8 kg Paranitranilin mit 10 Liter kaltem Wasser und 7,5 kg Natriumnitrit mit einem Holzrührer zu einem gleichmäßigen Brei angeteigt, was sehr sorgfältig geschehen muß, da nicht angenetzte Teile sich der Diazotierung entziehen. Zu dem Brei werden 50 Liter kaltes Wasser hinzugefügt und das Gemenge durch ein Sieb in das Diazotiergefäß gegeben. Man verdünnt dann mit 250 Liter kaltem Wasser und läßt schnell auf einmal unter Rühren 40 kg (= 35 Liter) Salzsäure von 20° Bé (oder 33,6 kg = 28 ½ Liter Salzsäure von 22° Bé) zufließen. Nach ¼ Stunde Rühren ist so die Diazolösung gebrauchsfertig hergestellt. Eine geringfügige Trübung ist unbedenklich, die Diazolösung kann ohne Filtration verarbeitet werden.

Zur Naphthollösung werden 15 kg Betanaphthol in 50 Liter kochendem Wasser mit 13 kg Natronlauge von 40° Bé gelöst. Dann werden 100 kg kaltes Wasser und 10 kg kalzinierte Soda in 100 Liter Wasser gelöst hinzugefügt.

Mit der Naphthollösung wird das Substrat: z. B. hier 400 kg Schwerspat, gemischt und bei gehöriger Verrührung die Diazolösung langsam unter Rühren einlaufen gelassen. Man erhält so einen gelbstichigen Rotlack, der zweimal gewaschen wird.

Um einen blaustichigen Lack herzustellen, verwendet man für die Naphthollösung das Naphthol R und fügt ihr 100 kg Türkischrotöl F (1 : 10) hinzu. In diesem Falle ist es zweckmäßig, nach Ausfällen des Lackes eine Lösung von 5 kg schwefelsaurer Tonerde in 50 Liter Wasser noch hinzuzusetzen.

Auch für die übrigen Amidobasen bleiben sowohl die Gewichtsverhältnisse, als auch die für die Diazotierung und nach-

folgende Kuppelung geltenden Vorschriften und Verrichtungen dieselben[1].

In neuerer Zeit hat man die Verlackung der Pigmentfarbstoffe, im wesentlichen wasserunlösliche Azofarbstoffe Anthosin, Autolrot und -orange, Grelafarbstoffe, Hansagelb, Heliochromgelb, Helioechtrot, Heliopurpurin, Lackrot, Litholrot, Litholechtorange, Permanentorange, Pigmentrot, Sitarafarbstoffe usw., welche als Teigfarben mit wechselndem Trockengehalt oder auch in Pulverform geliefert werden, auf mechanischem Wege vorgenommen. Die Farbstoffe werden in in Wasser aufgeschlämmtem Zustande unter Zusatz von Chlorbaryum oder Chlorcalcium durch ein Sieb zu den Substraten gegeben und damit in Kollergängen, Naßmühlen oder Trichtermühlen innig vermahlen. Nach dem D. R. P. 175630 der Badischen Anilin- und Sodafabrik werden z. B. 100 kg Schwerspat mit 5 kg Litholrot R vermengt und während des Mahlens auf dem Kollergang mit einer Lösung von 2,6 kg Baryumchlorid in 7 l Wasser bespritzt. Nach zweistündigem Mahlen ist der Barytlack fertig. Diese Verfahren sind aber nicht immer zuverlässig; denn die volle Ausgiebigkeit und reine Färbung wird auf diesem Wege meistens nicht erzielt, und bleibt von der Kochbehandlung abhängig.

Anderseits kann aber in manchen Fällen wiederum gerade die mechanische Behandlung notwendig sein, um bei auf dem nassen Wege erzielten Farblacken die volle Leuchtkraft und Farbtiefe hervorzubringen.

Die kombinierten Farblacke.

Nachdem wir die bei der Farblackfabrikation üblichen Fällungsmethoden eingehender besprochen haben, halten wir es für zweckmäßig, den Leser wenigstens mit den wichtigsten Fällungskombinationen bekannt zu machen. Wenn es auch wegen der Unbegrenztheit dieses Stoffes unmöglich ist, ihn erschöpfend zu behandeln, so läßt sich doch eine Anzahl typischer Beispiele herausgreifen, die in übersichtlicher Weise geordnet und erläutert, dem wenig Geübten die selbständigen Versuche erleichtern.

Im allgemeinen lassen sich die kombinierten Farblacke (Mischlacke) in zwei Hauptgruppen einteilen, und zwar:

a) Lacke, welche durch gemeinsame oder getrennte Fällung solcher Farbstoffe entstehen, die ihrer chemischen Natur nach unter sich verwandt, aber in ihren Färbungen voneinander verschieden sind, wie z. B. Ponceaulacke aus verschieden gefärbten Orange-

[1] Neuere Lackfarbstoffe, ihre Eigenschaften und Verwendung. Farben-Ztg. 1918 19, S. 882, und Neue Verfahren zur Herstellung von Farblacken. Farben-Ztg. 1916 17, S. 262.

und Ponceaufarbstoffen, Geraniumlacke aus verschiedenen Eosinen, Phloxinen, Rose bengale usw., Magentalacke aus Rhodaminen, Fuchsinen bzw. Violetten, gelbe Lacke aus verschieden gefärbten gelben bis orange- und reinroten Säurefarbstoffen usw. Wir wollen diese Gruppe mit dem Namen einfache Mischlacke bezeichnen.

b) Lacke, welche durch gemeinsame oder getrennte Fällungen solcher Teerfarbstoffe erhalten werden, die sich nicht nur ihrer chemischen Natur, sondern auch ihrer Färbung nach völlig voneinander unterscheiden und bei denen dem entstehenden Farblacke sowohl ganz neue chemische Eigenschaften, als besonders auch eine vollkommen andere Färbung erteilt werden. Hierher gehören: Die Marronlacke aus Ponceaufarbstoffen, Fuchsin und Methylviolett. Die Grünlacke aus gelben und grünen, gelben und blauen bzw. violetten Farbstoffen (Oliv- oder Resedagrüne). Die verschiedenen Farblacke aus Ponceau, Phloxin, Blau, Violett usw., und die sowohl zu den roten als auch zu den rötlich-violetten Farblacken gezählt werden können. Die Lederlacke aus Ponceaus, Brillant- oder Malachitgrün und Diamantschwarz einerseits, oder gelben und blauen Farbstoffen anderseits usw. Wir wollen diese Gruppe mit der Bezeichnung gebrochene Mischlacke belegen, weil ihre Färbungen stets mehr oder weniger gebrochene Töne aufweisen.

a) Einfache Mischlacke.

Es gehören zu den einfachen Mischlacken vorwiegend die gelben, orangen, hochroten, blauen und violetten Farblacke, die grünen werden nur durch einige wenige, mehr in ihrer Tiefe als in ihrer Färbung voneinander abweichende, bläuliche Viridingrünsorten dargestellt.

Die Möglichkeit der Herstellung gelber Kombinationslacke ist infolge der verhältnismäßig geringen Anzahl der uns zur Verfügung stehenden unterschiedlich gefärbten gelben Teerfarbstoffe eine ziemlich beschränkte, und da die meisten, wie Chinolingelb, Naphtholgelb, Azogelb, Papiergelb, Astacingelb usw., den Säurefarbstoffen zugezählt werden müssen und von den basischen gelben Teerfarbstoffen eigentlich nur das Auramin für die Farblackfabrikation von Bedeutung ist, so kann hier auch nur von einer passenden Verbindung des Chlorbaryumverfahrens mit jenen für die basischen Farbstoffe geltenden die Rede sein. Auramin besitzt eine rein kanarien-, in größerer Verdünnung schwefelgelbe Färbung, Chinolingelb eine hellzitrongelbe, Naphtholgelb eine hochgold-, Azogelb eine rötlichgoldgelbe Färbung, während der Ton des Papiergelbs mehr ins Bräunliche, derjenige des Astacingelbs mehr ins Grünlich-olive spielt, Schattierungen, welche eigentlich schon die ganze Tonskala von Gelb ausmachen und deshalb der Kombinationsfähigkeit dieser

Farbstoffe untereinander sehr enge Grenzen ziehen. Nur die bedeutende Ausgiebigkeit der Auraminlacke — Auramin ist einer der ausgiebigsten Teerfarbstoffe — und ihre geringe Empfindlichkeit gegen alkalische und schwachsaure Salze bietet einige Möglichkeit, die genannten gelben Tonabstufungen durch gewisse Zusätze von Auramin zu den gelben Säurefarbstoffen in verschieden helleren Zwischentönungen zu erzeugen, doch sind diese wiederum weniger für die gelben Teerfarblacke als solche, als vielmehr für die später zu beschreibenden grünen Kombinationslacke von Bedeutung, weil durch den Zutritt eines grünen oder blauen Farbstoffes in den Grundlack die Wirkung des Auramins neben den dunkleren gelben Säurefarbstoffen weit mehr zur Geltung kommt.

Bei der praktischen Ausführung des Kombinationsverfahrens ist in allen Fällen immer zuerst der Barytlack des betreffenden Säurefarbstoffes herzustellen, und nachdem dieser, je nach seiner größeren oder geringeren Wasserechtheit, ein- oder zweimal gewaschen wurde, die Lösung des Auramins zuzufügen. In geringeren Mengen wird es mitunter von den sauren Farbstoffen ohne Fällungsmittel gebunden, in größeren Quantitäten aber, wenn nicht zufällig oder absichtlich kieselsäurehaltige Materialien als Substrate vorhanden sind, muß es mit Tannin und Antimonsalz oder mit Harzlösung und Zinksalzen bzw. Alaun nachfixiert werden. Beabsichtigt man in den herzustellenden Gelblack — was zuweilen geschieht — einen orangen oder roten Azofarbstoff einzuführen, so ist dieser natürlich gemeinsam mit dem gelben Säurefarbstoff als Barytlack zu fällen.

Die für die einfachen roten Kombinationslacke in Betracht kommenden einzelnen Gruppen: Orange-, Ponceau-, Geraniumlacke, Zinnoberimitationen, und die Lacke mit den unlöslichen sogenannten Pigmentfarbstoffen sind schon eingehender behandelt, so daß es sich hier nur um Hinweise handeln kann, wie sich die verschiedenen Fixierungsmethoden am praktischsten verbinden lassen, um neue Farblacke zu erzielen, welche die technisch wichtigsten Eigenschaften jener Gruppen möglichst vollkommen in sich vereinigen. Erfahrungsgemäß sind hierbei die folgenden Kombinationen von praktischem Interesse:

1. Verbindung der Fällungsmethode für die orangen und roten Azofarbstoffe mit derjenigen für die Resorcinfarbstoffe unter passender Verschiebung der bei beiden Verfahren in Betracht kommenden Substratarten und -mengen zur Herstellung neuer Lacke, die ihren Eigenschaften nach vorwiegend zu den Geraniumlacken zu rechnen sind.

2. Anwendung der Resorcinfarbstoffe einerseits und der löslichen roten Azofarbstoffe anderseits, oder beider zusammen zur Gewinnung von Kombinationslacken mit den unlöslichen Pigmentfarbstoffen, wobei eine große Anzahl von Produkten entsteht, die infolge ihrer vorzüglichen Eigenschaften die vielseitigste Verwendung in der Technik finden können.

3. Kombinationen der Zinnoberimitationen mit den löslichen oder unlöslichen Azofarbstoffen, wodurch den ersteren größere Lichtechtheit, Alkaliechtheit, beliebige Ausgiebigkeit und Farbtiefe usw. mitgeteilt werden kann.

Die Anzahl der mit Azofarbstoffen kombinierten Geraniumlacke ist gegenwärtig im Handel eine sehr große, und ihre Herstellung geschieht fast ausschließlich in der Weise, daß zuerst der betreffende Azofarbstoff mit Chlorbaryum auf das geeignete Substrat gefällt, der erhaltene Grundlack wiederholt gewaschen und darauf die Lösung des Resorcinfarbstoffes zugesetzt und mit Bleinitrat oder Bleiacetat in der gewöhnlichen Weise ausgefällt wird. Die Bindung der Farbstoffe ist in den meisten Fällen eine so vollkommene, daß nach dem Absetzen des Lackes die darüber stehende Flüssigkeit vollkommen farblos ist, eine Erscheinung, die wohl zum Teil mit auf die Fähigkeit der Azo- und Resorcinfarbstoffe, sich gegenseitig zu fällen, zurückgeführt werden kann. Von den roten Azofarbstoffen sind so ziemlich alle vom gelblichsten Orange bis zum dunkelsten Ponceau zur Einführung in die Geraniumlacke geeignet, denn infolge der reichhaltigen Tonskala der Resorcinfarbstoffgruppe einerseits und derjenigen der Azofarbstoffgruppe anderseits ist die Möglichkeit gegeben, die dunklen Azofarbstofftöne mit gelblichen Resorcinfarbstoffen, und umgekehrt, gelbliche Azofarbstoffe mit dunklen Resorcinfarbstoffen in den verschiedensten Verhältnissen zu kombinieren und auf diese Weise eine große Reihe voneinander abweichend gefärbter Geraniumlacke zu gewinnen, die zudem noch in ihren übrigen Eigenschaften ganz wesentlich voneinander abweichen können. Ein Hauptvorzug dieser Farblacke besteht darin, daß sie in Öl eine ihrem Aussehen in trockenem Zustande entsprechende, tiefe und warme Färbung zeigen und nicht die störende Eigenschaft des „Bronzierens“ besitzen, d. i. die Erscheinung metallischen Reflexes (Fluoreszenz), der bei den reinen tiefgefärbten Geraniumlacken bemerkbar wird, wenn ihre Ölaufstriche oder graphischen Abzüge bei schräg auffallendem Lichte betrachtet werden. Durch eine aufmerksame Behandlung während der Herstellung der gemischten Geraniumlacke und durch Einhaltung eines richtigen Verhältnisses zwischen Azo- und Resorcinfarbstoffen läßt sich der erwähnte Übelstand in vollkommenster Weise vermeiden, und damit die Lasierfähigkeit der erhaltenen Farblacke ganz erheblich steigern. Erwähnenswert ist auch die größere Lackechtheit solcher Farben, die je nach passender Zusammenstellung der Farbstoffe unter Umständen eine vollständige sein kann.

In ähnlicher Weise gestaltet sich die Kombination der unlöslichen Azofarbstoffe mit den Resorcinfarbstoffen und löslichen roten Azofarbstoffen oder allen dreien zusammen. Hier wird gewöhnlich zuerst das Substrat mit dem teigförmigen Pigmentfarbstoffe innig

vermischt, auf das erhaltene Gemenge der lösliche Azofarbstoff mittels Chlorbaryum fixiert und nach dem Auswaschen des entstandenen Mischlackes die Lösung des Resorcinfarbstoffes zugefügt, der dann, sofern er nicht schon ohne Fällungsmittel gebunden werden sollte, mit Bleizucker oder Bleinitrat vollkommen ausgefällt werden kann. Verwendet man statt eines Resorcinfarbstoffes das basische Rhodamin, so erreicht man seine vollständige Bindung zumeist mit geringen Mengen von Tannin und Antimonsalz, in gewissen Fällen auch mit Harzlösung und einem geringen Überschuß von Chlorbaryum, wenn man vorher lösliche Azofarbstoffe, oder von Bleisalz, wenn man Resorcinfarbstoffe mit verwendete. In manchen Fällen ist es aber auch vorteilhafter, den Pigmentfarbstofflack und den Orange- oder Ponceaulack getrennt voneinander herzustellen und beide dann in dünn aufgeschlämmtem Zustande miteinander auf rein mechanischem Wege zu vermischen. Der Resorcinfarbstoff wird dann auf diesen ausgewaschenen Mischlack in derselben Weise fixiert, wie vorhin angegeben. Man bedient sich dieses Verfahrens gewöhnlich dann, wenn der betreffende Pigmentfarbstoff durch die Einwirkung des zum Fällen der löslichen Azofarbstoffe nötigen Chlorbaryums eine derartige Veränderung erleidet, daß sie den Verwendungszwecken des gewonnenen Kombinationslackes hinderlich sein könnte, denn die meisten der bis jetzt im Handel befindlichen unlöslichen Pigmentfarbstoffe dunkeln unter der Einwirkung von Chlorbaryum ganz wesentlich nach und geben, wenn sie gemeinschaftlich mit löslichen Azofarbstoffen gefällt wurden, hauptsächlich unter Spritlack trübe und sich rasch verändernde Färbungen, mehr noch aber, wenn sie durch die Gegenwart eines gleichzeitig mitgefällten Resorcinfarbstoffes abgetönt worden waren.

Zu den dunkleren Farblacken dieser Gruppe, wenn sie nur dem Firnisanstriche dienen sollen, verwendet man so ziemlich alle existierenden unlöslichen Pigmentfarbstoffe und stimmt ihre Tönungen sowohl mit hellen als auch mit bläulichen Ponceau- und Resorcinfarbstoffen ab. Für die helleren und hochfeurigen Spritlackfarben kommen jedoch auch nur die hellen unlöslichen Pigmentfarbstoffe, also Pigmentorange, Pigmentrot G, Helio-Echtrot G usw. und bläuliche Resorcinfarbstoffe (Eosin 5 B, Erythrosin, Phloxin, Rose bengale) oder Rhodamin in Betracht. Natürlich richtet sich die Auswahl der zu verwendenden Substrate nach den jeweiligen Verwendungszwecken, und man kann in den seltensten Fällen derartige Farblacke gleich vorteilhaft, z. B. für Firnisanstrich und unter Spritlackdeckung benützen; ihr Verhalten weicht im Gegenteil viel häufiger so weit ab, daß derjenige Farblack, der sich für Ölanstrich ausgezeichnet bewährt, unter Spritlack absolut untauglich ist, und umgekehrt.

Für die mit Pigment- und löslichen Azofarbstoffen kombinierten Zinnoberimitationen kann im allgemeinen dasselbe gelten

was über die gemeinschaftliche Verlackung dieser Farbstoffe bereits gesagt wurde, und auch das Verfahren bleibt im wesentlichen das gleiche, nur daß es hier an ganz bestimmte Substrate (Bleimennige, Schwerspat, Bleisulfat usw.) gebunden ist, und im übrigen die Verwendungsweise der Zinnoberimitationen eine bei weitem einfachere Arbeitsmethode zuläßt. Dem zumeist hochrot gehaltenen Farbton der Zinnoberimitationen entsprechend, können zu den kombinierten Sorten natürlich nur die hellroten Pigmentfarbstoffe, wie Lackrot P[1], Litholrot R, Pigmentrot G, Helio-Echtrot G, Heliopurpurin 3 BL und 5 BL und höchstens noch Pigmentrot B Verwendung finden, die übrigens infolge ihres sehr verschiedenartigen Verhaltens gegen die gelblichen und bläulichen Resorcinfarbstoffe schon ausreichen, um eine sehr mannigfaltige Farbtonskala zu bilden. Dunklere als die genannten roten Pigmentfarbstoffe ergänzen sich mit den Eosinen zu zwar satten, aber wenig schönen Färbungen, denen, hauptsächlich im trockenen Zustande, ein Stich ins Bräunliche eigen ist, wenn er auch unter Firnis vielleicht nicht sofort ins Auge fällt.

Die besonders für das graphische Gewerbe wichtigen Magentalacke werden in der mannigfachsten Weise kombiniert, nicht immer vorteilhaft, wenigstens soweit die an sich nicht große Echtheit in Betracht kommt. Die besten Kombinationen sind jedenfalls diejenigen des Fuchsins (Neufuchsin, Rubin N, Cerise, Marron usw.) und Safranins mit Phloxin, Rose bengale und rötlichen Säureviolettmarken, die nicht nur die eigentümliche bläuliche Färbung der Fuchsinfällungen auf weiße Substrate angenehm ins Rötliche ziehen, sondern auch hinsichtlich ihrer Echtheit nicht hinter dem Fuchsin zurückbleiben. Das allgemein übliche Verfahren besteht darin, daß man zuerst das Phloxin oder Rose bengale mit Bleisalzen, oder das Echtsäureviolett mit Chlorbaryum auf das vorbereitete Substrat (Tonerdehydrat, Blanc fixe mit oder ohne Bleisulfat) niederschlägt, die Lösung des Fuchsins zusetzt und dieses dann mit Tannin und Antimonsalz, Harzlösung und Zinksalzen bzw. Alaun, oder auch nur mit Türkischrotöl ausfällt, wobei in den beiden letztgenannten Fällen auch oft schon eine vollständige Bindung des Fuchsins erzielt werden kann, wenn die zur Fällung der Resorcinfarbstoffe und des Säurevioletts bestimmten Salze in einem hinreichend großen Überschusse angewendet werden.

Die kombinierte Fällung der basischen violetten Teerfarbstoffe beschränkt sich nur auf die Zusammenstellung bestimmter Verhältnismengen zwischen den rötlichen und bläulichen Marken dieser Gruppe, wobei die bei den basischen Farbstoffen beschriebenen Fällungsmethoden gelten. Kombinationen zwischen basischen Violettfarbstoffen und Fuchsin einerseits und Resorcinfarbstoffen ander-

---

[1] bzw. Lackrot C extra, das einen lebhafteren Farbton besitzt und sich über 50° C nicht verändert.

seits oder auch allen dreien zusammen, werden zwar in der Praxis angetroffen, können aber als vorteilhaft nicht empfohlen werden.

Noch geringer ist die Möglichkeit, die wenigen Handelsmarken der grünen Säurefarbstoffe zur Erzielung abgestufter Viridingrünlacke zu kombinieren, wenn man dazu nicht die basischen grünen Teerfarbstoffe (Malachit- und Brillantgrün) heranziehen will, denen jedoch die Verwendungsweise der Viridingrüne als spritechte Farben direkt widerspricht.

b) Gebrochene Mischlacke.

Trotz der ungemein großen Anzahl der gebrochenen Mischlacke kann eigentlich nur von zwei Hauptgruppen die Rede sein, nämlich von den roten und grünen, die, untereinander kombiniert, wieder die braunen (Lederlacke) und olivgrünen (Resedagrün, Moosgrün, Bronzegrün usw.) ergeben. Die Reichhaltigkeit der Tonskala von
dunkelbläulich-rot durch braunrot (Marronlacke),
grünlich-braun (Bronzebraun, bzw. Bronzegrün),
dunkelbräunlich-grün (Olivengrün, Moosgrün),
hellbräunlich-grün (Lederlacke),
hellgrünlich-gelb (Resedagrün), bis zu den
reingelblich- und bläulichgrünen Farblacken (Viridinlacke, Licht-, Tapeten-, Nacht-, Maigrün usw.) erklärt die Mannigfaltigkeit der möglichen Kombinationen einer verhältnismäßig geringen Anzahl von Farbstoffen, von denen die roten und gelben, seltener die grünen die maßgebenden sind, während die blauen und violetten nur zur Herstellung passender Übergänge dienen. Bezieht sich die Reichhaltigkeit des hier zu behandelnden Stoffes bis jetzt nur auf die Färbungsstufen, wie sie sich dem Auge darbieten, so wird er noch weit umfangreicher, wenn wir die große Mannigfaltigkeit der Verfahren und deren Kombinationen, sowie die Verschiebungen der zahlreichen Substrate zur Fällung der Farbstoffe berücksichtigen. Wenn wir daher in folgendem versuchen wollen, den Leser wenigstens mit den Hauptzügen dieses Gebietes bekannt zu machen, so darf dies nicht etwa als eine erschöpfende Behandlung des ganzen Stoffes, sondern eben nur als ein Versuch aufgefaßt werden, Anhaltspunkte für ein selbständiges Arbeiten zu geben.

Bei der Herstellung der sämtlichen gebrochenen Mischlacke kommen nur drei Grundlacke: rote, orange und gelbe in Betracht, deren Färbungen durch bläulichrote (Fuchsin, Safranin usw.), violette (Methylviolett), blaue (Methylenblau, Helio-Echtblau usw.), grüne (Brillant-, Malachit-, Säure-, Naphtholgrün usw.) und schwarze Farbstoffe (Diamantschwarz usw.) gebrochen werden, und je nachdem diese letzteren zu den sauren oder basischen Teerfarbstoffen gehören, hat eine Kombination der betreffenden Fällungsmethoden stattzufinden.

Die Darstellung der roten Grundlacke geschieht ausschließlich mit den roten Azofarbstoffen: Ponceau, Lackponceau, Brillantponceau, Palatinponceau, Exzelsiorlackponceau usw. nach dem Chlorbaryumverfahren, und zwar kommen vorwiegend die gelblichen Farbtöne der genannten Farbstoffe zur Verwendung, die nötigenfalls noch mit Azoorange kombiniert werden müssen, um bestimmte bräunliche Mischlacke zu ergeben. Der Natur der roten Azofarblacke nach kann es sich bei denjenigen gebrochenen Mischlacken, welche sie als Grundlagen enthalten, meist nur um eine passende Verbindung des Chlorbaryumverfahrens mit der Tanninfällung handeln, da bei den übrigen für die basischen Teerfarbstoffe geltenden Methoden größtenteils Materialien mitverwendet werden, die infolge ihres alkalischen Charakters auf den Azofarblack lösend einwirken können, wie z. B. Harzseifenlösung und unter gewissen Bedingungen auch Türkischrotöl usw.

Die weitaus wichtigsten gebrochenen Mischlacke mit einem roten Azofarblack als Grundlage sind die schon wiederholt erwähnten Marronlacke, denen sich in zweiter Linie die braunen und olivgrünen Kombinationslacke anschließen. Marronlacke werden stets erhalten, wenn ein roter Azofarblack mit Fuchsin, Safranin oder deren Abfallprodukten: Cerise, Marron usw. ausgefärbt wird; der Farbton des entstehenden Lackes fällt um so bräunlicher, also marronähnlicher aus, je gelblicher der Grundlack gehalten wurde, woraus sich die häufige Mitverwendung von Orangefarbstoffen zur Bildung des Grundlackes leicht erklärt. Das einfachste, wohl allgemein angewendete Verfahren ist das schon wiederholt beschriebene: Der rote Azofarblack wird nach dem Absetzen und der Entfernung der überstehenden Flüssigkeit, mitunter auch nach mehrmaligem Auswaschen, mit der Fuchsinlösung versetzt und der Farbstoff mit Antimonsalz und Tannin gefällt, wobei für mehr bläuliche Töne noch entsprechende Mengen von Methylviolett oder Diamantschwarz, für tiefe bräunliche Brillant- oder Malachitgrün mit oder ohne Diamantschwarz neben den Fuchsinfarbstoffen zur Verwendung kommen. Durch allmähliche Erhöhung der grünen oder schwarzen Farbstoffmengen, oder allen zusammen, gelangt man zu immer mehr bräunlich gefärbten Mischlacken, bis unter völligem Weglassen der Fuchsinfarbstoffe, endlich die reinbraunen (Lederlacke), und schließlich unter Aufwendung sehr großer Mengen von grünen Farbstoffen, die olivgrünen und bronzegrünen Mischlacke entstehen.

Geht man bei der Herstellung der genannten Farblackgruppen von den reinen Azo-Orangefarblacken als Grundlage aus, so lassen sich durch die Zuhilfenahme von rein dunkelblauen und dunkelgrünlichblauen Teerfarbstoffen, mit Methylenblau, Helio-Echtblau usw. zu den obigen roten, grünen, violetten und schwarzen basischen Farbstoffen sehr zahlreiche Abstufungen erzielen, die, je nach Tiefe und Lebhaftigkeit, die Tonskala der vorigen ergänzen oder ersetzen.

Da somit die Möglichkeit vorhanden ist, gleichgefärbte Mischlacke dieser Gruppen mit verschieden charakterisierten Farbstoffen herzustellen, so kann der Fachmann sein Augenmerk auch darauf richten, welche Farbstoffe er auszuwählen hat, um solche Farblackkombinationen darzustellen, die sich durch besondere Eigenschaften, wie Lichtbeständigkeit, Sprit- und Alkaliechtheit usw. auszeichnen.

In ähnlicher Weise gestaltet sich die Darstellung der meisten jener grünen Mischlacke, deren Bildung auf der Ausfärbung eines gelben Grundlackes mit grünen und blauen basischen Teerfarbstoffen beruht, nur wird hier die Abtönung weniger durch die Mannigfaltigkeit in der Färbung letzterer Farbstoffe hervorgebracht, als vielmehr durch die meist sehr bedeutend voneinander abweichenden Eigenarten der zur Herstellung des Grundlackes benützten gelben Farbstoffe und ihrer verschiedenartigen Fällungsmethoden. Denn der Umstand, daß zur Bildung des gelben Grundlackes sowohl saure als auch basische und selbst gelbe Pflanzenfarbstoffe, wie Flavin, Kreuzbeeren, Quercitron usw. herangezogen werden können, macht nicht nur eine entsprechend veränderte Darstellungsweise zur Bedingung, sondern begründet auch ein sehr abweichendes Verhalten der so gewonnenen Lacke gegen die oben genannten grünen und blauen basischen und zu gewissen Farben (Viridingrüne) verwendeten sauren Teerfarbstoffe, wie Säuregrün, Naphtholgrün usw. Es handelt sich also bei der Herstellung einzelner Glieder dieser Reihe von gebrochenen Mischlacken um wenigstens vier voneinander abweichende Verfahren, und zwar:

a) Gleichzeitige Fällung von gelben und grünen bzw. blauen Säurefarbstoffen nach dem Chlorbaryumverfahren.

b) Gleichzeitige Fällung von gelben, grünen und blauen basischen Teerfarbstoffen nach einer für diese Farbstoffgruppe geltenden Methode.

c) Vereinigung beider Verfahren in der Weise, daß zuerst der gelbe Grundlack aus gelben Säurefarbstoffen nach dem Chlorbaryumverfahren gebildet wird, auf den dann die Fällung der basischen grünen und blauen Farbstoffe mit Tannin- und Antimonsalz erfolgt.

d) Herstellung des gelben Grundlackes durch Bindung gelber Pflanzenfarbstoffe (Flavin, Quercitron, Kreuzbeeren usw.) auf weiße Substrate mittels Soda und Tonerdesalzen und Ausfärbung mit basischen grünen und blauen Farbstoffen nach Verfahren c.

Nach dem unter a genannten Verfahren werden fast ausschließlich die gemischten Viridingrüne und einige Mischlacke aus gelben Säurefarbstoffen und Naphtholgrün dargestellt, deren Töne durch entsprechende Mengen von Chinolingelb und Naphtholgelb beliebig geändert werden können. Verwendet man an Stelle der letzteren Farbstoffe das rötlicher gefärbte Azogelb, oder die mehr ins Bräunliche neigenden gelben Säurefarbstoffe, wie Plutoorange, Papiergelb, oder das grünliche Astacingelb, so erhält man verschieden

olivgrün gefärbte Farblacke, die sich, namentlich mit Naphtholgrün kombiniert, durch besondere Lichtechtheit auszeichnen. Durch Hinzunahme blauer Säurefarbstoffe von indigoähnlicher Färbung lassen sich diese Lacke in neuen dunkleren und satteren Abtönungen herstellen.

Das unter b angedeutete Verfahren ist vorwiegend für die Herstellung der sogenannten Solidgrüne, Papageigrüne usw. wichtig, die als Substrate kieselsäurehaltige Materialien: Grünerde, weiße Erde, Fixierton, weißen Bolus usw. enthalten, und deren Bildung und verschiedene Färbung auf der gleichzeitigen Aufnahme von Auramin und Brillant- und Malachitgrün durch die genannten Erden beruhen. Eine andere Gruppe zum Teil sehr lebhaft gefärbter grüner Farblacke entsteht durch gemeinsame Fällung von Auramin und Patentblau P oder grünen basischen Teerfarbstoffen mittels Harzseife auf weiße Substrate: Schwerspat, Blanc fixe, Zinkweiß, Kaolin usw., doch sind diese Lacke wegen ihrer geringen Beständigkeit nur von untergeordneter Bedeutung.

Technisch weit wichtiger sind die zahlreichen, alle Schattierungen von der feurigsten schweinfurtergrünähnlichen bis zur tiefsten Reseda- und Moosgrünfärbung umfassenden Farblacke, deren Herstellung, wie unter c bereits ausgeführt wurde, auf der Kombination des Chlorbaryumverfahrens mit der Tanninfällung beruht. Der bedeutende Unterschied in den Tonabstufungen wird hier einesteils durch die sehr voneinander abweichenden Färbungen der gelben Grundlacke selbst bedingt, anderseits gründet er sich auf die Möglichkeit, die Grundlacke sowohl mit grünen, blauen und violetten, als auch mit roten und braunen oder selbst schwarzen basischen Teerfarbstoffen kombinieren zu können, wodurch eine Farbenreihe gebildet werden kann, wie sie reichhaltiger kaum denkbar ist.

Die reingrünen Farblacke dieser Gruppe entstehen, wenn der Barytlack des Chinolingelbs (s. S. 717) mit Brillant- oder Malachitgrün überdeckt wird, wobei diese Farbstoffe mit Antimonsalz und Tannin quantitativ vollständig gebunden werden können. Da auch das Chinolingelb fast in jedem Verhältnis mit Chlorbaryum fällbar ist, so treffen hier zwei Umstände in günstigster Weise zusammen, um mit den genannten Farbstoffen die denkbar sattesten und feurigsten grünen Farblacke zu gewinnen, die sich für die verschiedenartigsten Zwecke eignen. Der Chinolin-Barytlack muß jedoch stets vor dem Zusatze der grünen Farbstofflösungen, wenn auch unter Verlust an Chinolingelb, das leicht vom Waschwasser aufgenommen wird, einigemal gewaschen werden, und diejenigen Farblacke dieser Gruppe, die in Pulverform oder in Stücken in den Handel gelangen sollen, müssen sehr vorsichtig und bei niedriger Temperatur (25—30° C.) getrocknet werden.

Tritt an die Stelle des Chinolingelbs das mehr rötlich gefärbte Naphtholgelb, so läßt sich nach demselben Verfahren eine Gruppe

technisch sehr brauchbarer und vielfach angewendeter Farblacke erzielen, die, wenn auch nicht so feurig wie die mit Chinolingelb gewonnenen, in ihrer Art sehr satte, warme Grüntöne aufweisen können. Während die Kombinationslacke des Chinolingelbs mit reinblauen, rötlichblauen oder violetten Teerfarbstoffen wegen der schwefelgelben Färbung des Chinolingelbs meist mißfarbig ausfallen und daher technisch wertlos sind, können mit den genannten basischen Farbstoffen und Naphtholgelb sehr weiche und angenehme olivgrüne Töne erzielt werden. Auch hier ist es zu empfehlen, den Naphtholgelb-Barytlack einigemal zu waschen, bevor man die basischen Farbstofflösungen zugibt. Die erhaltenen Mischlacke sind dann ebenfalls langsam und vorsichtig zu trocknen.

Je nachdem man nun an die Stelle der bisher behandelten gelben Säurefarbstoffe immer mehr rötlich-, bräunlich- oder grünlichgefärbte, also Azogelb, Plutoorange, Papiergelb, Astacingelb usw. treten läßt und deren Barytlacke einzeln oder gemischt mit grünen, blauen, rötlichblauen oder violetten Farbbasen kombiniert, kann man immer neue, von den vorhergehenden abweichend gefärbte Lacke herstellen, wobei die Fällungsmethode der basischen Farbstoffe mit Antimonsalz und Tannin selten durch eine andere ersetzt werden muß.

Obgleich die mit den gelben Teerfarbstoffen gewonnenen grünen Mischlacke gegenwärtig eine sehr verbreitete Anwendung finden, haben sie die älteren aus gelben Pflanzenfarbstoffen hergestellten doch nur teilweise verdrängen können, aus Gründen, die in der eigenartigen, warmen Tönung, wie sie mit den gelben Teerfarbstoffen nicht erreicht werden kann, liegen. Die zu ihrer Herstellung verwendeten vegetabilischen Gelbfarbstoffe sind vorwiegend das Flavin und die Kreuz- oder Gelbbeeren (s. d.) und in selteneren Fällen das Quercitron (Extrakt), deren Fällung auf die Substrate: Tonerdehydrat, Blanc fixe, Schwerspat, Kaolin, Kreide usw. nach ein und demselben Verfahren geschieht. Dieses gründet sich auf die Fähigkeit des Tonerdehydrats, die genannten Pflanzenfarbstoffe vollständig zu binden, und wird technisch gewöhnlich in der Weise durchgeführt, daß man eine heiße Tonerdesulfat- oder Alaunlösung mit einer den Farbstoff gelöst enthaltenden heißen Sodalösung unter Umrühren so lange versetzt, als noch ein Niederschlag von Aluminiumhydroxyd entsteht. Die Bindung des Farbstoffes ist gewöhnlich eine vollkommene, wenn die Tonerdesulfat- bzw. Alaunmenge und diejenige der Soda äquivalent sind, so daß der gelbe Pflanzenfarbstoff hier gewissermaßen als Indikator in Wirkung tritt. Der Form und Reinheit nach ist hier das Flavin das bei weitem geeignetere Material, denn der Umstand, daß es trocken in den Handel kommt (als feines Mehl) und sich in jedem Verhältnis mit Soda leicht und vollkommen in Wasser löst, macht seine Verwendung gegenüber den Kreuzbeeren und dem meist dickflüssigen Quercitronextrakt zu einer sehr bequemen, abgesehen davon, daß es infolge seiner größeren Reinheit

und Färbekraft auch viel lebhaftere und sattere reine Gelbtöne liefert. Es findet von den Pflanzenfarbstoffen daher heute auch ausschließlich Anwendung zur Herstellung reiner grüner Farblacke, obgleich es im Preise ziemlich hoch steht. Kreuzbeeren und Quercitron dienen ausnahmslos zur Fabrikation der sogenannten Schüttgelbe und ähnlich gefärbter Lacke, deren eigentümlicher Ton mit Flavin nicht erzielt werden kann[1].

Zur Herstellung der Schüttgelbe werden die Kreuzbeeren wiederholt mit heißer oder kochender Sodalösung ausgezogen, die Auszüge vereinigt und damit eine Tonerdesulfat- oder Alaunlösung auf Schwerspat, Lenzin, Kaolin usw. unter lebhaftem Umrühren gefällt, wobei eine vollkommene Bindung des Farbstoffes meist nur dann erfolgt, wenn die Fällungsflüssigkeit vollkommen neutral gehalten wird. Bei der Umsetzung der Tonerdesalze mit der Soda findet stets die Bildung eines dichten, zähen Schaumes statt, der den Gang des Verfahrens sehr erschwert und verzögert. Noch größere Schwierigkeiten stellen sich beim Auswaschen der so erhaltenen Schüttgelbe ein, und zwar insofern, als der feine Tonerdehydratniederschlag ungemein langsam zu Boden geht und sich deshalb leicht von dem rascher niederfallenden Substrate trennt, ein Übelstand, der sich häufig noch beim Filtrieren bzw. Auswaschen auf der Filterpresse bemerkbar macht, und der die Ursache ist, daß man in den meisten Farbenfabriken von einem Auswaschen der Schüttgelbe ganz Abstand nimmt.

Nach demselben Verfahren werden gewöhnlich auch die einfacheren Sorten der Quercitronlacke hergestellt, indem an Stelle des Kreuzbeerenabsudes eine sodahaltige Lösung von Quercitronextrakt tritt, und wobei die oben genannten Substrate beibehalten werden. Zur Herstellung feinerer Quercitronlacke, wie solche hauptsächlich in der Buntpapier- und Tapetenfabrikation Verwendung finden, werden etwa 160 Teile Quercitronextrakt von 32° Bé mit dem zehnten Teile Rizinusöl in der 5fachen Menge Wasser längere Zeit gekocht, $^1/_5$ vom Gewichte des Quercitronextraktes in der 10fachen Menge Wasser gelösten Tonerdesulfates und $^1/_{16}$ Zinnsalz zugesetzt, und das Ganze mit einer Sodalösung, welche ungefähr $^1/_6$ von der Gewichtsmenge des Extraktes an Soda enthält, unter anhaltendem Umrühren gefällt. Nach abermaligem, längerem Kochen wäscht man den erhaltenen Lack 2—3mal aus. Derartige Lacke zeichnen sich durch eine bedeutende Deckfähigkeit und große Farbkraft aus.

Zur Fabrikation von grünen Farblacken dienen vorwiegend nur der Flavin- und Quercitronlack (seltener die Schüttgelbe), ersterer, wie schon erwähnt, zur Herstellung der reingrünen, letzterer der olivgrünen Farblacke. Das Verfahren ist dabei dasselbe, wie schon wiederholt beschrieben. Zur Erzielung reingrüner Farblacke wird der ausgewaschene Flavinlack mit der Lösung des grünen basischen

[1] Schüttgelb und Schüttgelb-Imitationen. Farb.-Ztg. 1919/20.

Teerfarbstoffes — am besten eignen sich auch hier Brillant- und Malachitgrün — versetzt und dieser mit Antimonsalz und Tannin fixiert, soweit er nicht schon vom gelben Farbstoffe selbst aufgenommen wird, denn die meisten Pflanzenfarbstoffe besitzen die Fähigkeit, gewisse Mengen basischer Teerfarbstoffe ohne weitere Fällungsmittel zu binden, unter diesen in besonders auffallender Weise eben das Brillant- und Malachitgrün. Obgleich diese Erscheinung, zum Teil wenigstens, auf den Gerbsäuregehalt der Pflanzenfarbstoffe zurückzuführen ist, so werden derartige Fällungen in bezug auf Echtheit doch durch die reinen Tanninfällungen ganz wesentlich übertroffen, weshalb man erstere Lackbildung meist ganz unberücksichtigt läßt und stets eine vollständige Fällung des grünen Farbstoffes mit Tannin vornimmt.

Die reingrünen Flavinlacke finden des weiteren eine verbreitete Anwendung in der Buntpapier-, Tapeten- und als vollkommen giftfrei auch in der Spielwarenfabrikation (giftfreies Grün), und werden zu diesen Zwecken sowohl in Teigform als auch in Pulver geliefert. In ersterem Falle enthalten sie als vorherrschendes Substrat stets Blanc fixe, oder wenn sie billiger einstehen sollen, auch gewisse Mengen fetter weißer Tone oder Lenzin, die beide recht feurige Lacke liefern. Für die trockenen pulverförmigen Lacke werden als Träger vorwiegend Schwerspat, Lenzin, mitunter auch Kalkspat verwendet, deren mangelhafte Deckkraft man durch einen passenden Zusatz von weißen Tonen zu verbessern sucht. Im allgemeinen sind die grünen Flavinlacke leicht herzustellende Farben, die während der Fabrikation kaum Veränderungen unterworfen sind, hinsichtlich ihrer Färbung stets gleiche Resultate geben, sich leicht absetzen, rasch filtrieren und bei höheren Temperaturen ebenso feurig austrocknen wie bei niedrigen. Das Mahlen und Sichten dieser Farben bietet, wenn ihr Gehalt an fetten Tonen nicht übermäßig hoch ist, keine Schwierigkeiten.

Wegen der ausgesprochen rötlichgelben Nüance der Quercitronlacke lassen sich mit diesen als Grundlack selten reingrüne Farben herstellen, sie zeigen, mit den Flavinlacken verglichen, vielmehr stets einen olivenfarbigen Stich, der um so auffallender wird, je mehr die Färbung des zur Kombination dienenden Grünfarbstoffes ins Bläuliche neigt, und ganz in den Olivton übergeht, wenn an Stelle von Grün reinblaue Farbstoffe zur Brechung des gelben Grundlackes verwendet werden. Auf diese Weise entstehen die sogenannten „echten" Lederlacke, wenn man den Quercitronlack mit hellblauen Teerfarbstoffen, wie Patentblau, Alkaliblau usw. kombiniert; oder die Reseda-, Oliv- oder Moosgrüne, wenn an deren Stelle dunkelblaue, wie Viktoriablau, Helio-Echtblau, Methylenblau usw. treten.

Die Zwischen- und Übergangstöne entstehen durch passende Zusätze von Methylviolett, Fuchsin, Manchesterbraun (Vesuvin) und

selbst Brillantschwarz usw. Häufig wird der Quercitronlack zur Erzielung sehr dunkler Kombinationslacke auch mit Blauholzlacken, schwarzen sowohl als auch mit den sogenannten Bronzelacken gemischt und dann mit grünen, blauen oder rotvioletten basischen Teerfarbstoffen ausgefärbt. In allen diesen Fällen wird im Gegensatz zu den reingrünen Flavinlacken der zur Nüancierung dienende Farbstoff höchst selten mit Tannin oder anderen Fällungsmitteln fixiert, da er in der Regel nur in geringen Mengen zur Verwendung kommt und daher vollkommen vom Querzitronlack aufgenommen wird.

Die Kombination der Schüttgelbe mit den angeführten Farbbasen geschieht genau in der beschriebenen Weise, doch begegnet man solchen Lacken nur noch selten im Handel, da sie infolge der verhältnismäßig geringen Farbkraft der Schüttgelbe meist ein mattes, wenig ansprechendes Aussehen zeigen, und auch in ihren anderen Eigenschaften von den vorerwähnten Kombinationen mitunter erheblich übertroffen werden. Erwähnenswert ist nur die bedeutende Lichtechtheit der Schüttgelbmischlacke, die weder von den übrigen gelben Pflanzenfarbstoffen noch den Teerfarbstoffen auch nur annähernd erreicht wird.

Die in der Farblackfabrikation verwendbaren Teerfarbstoffe und Halbfabrikate.

In folgender tabellarischer Übersicht geben wir eine alphabetisch geordnete Zusammenstellung derjenigen Farbstoffe, welche in der Farblackfabrikation vorwiegend Anwendung finden. Die mit einem * liefern besonders brauchbare Farblacke. Der in Klammer hinzugefügte Buchstabe[1] gibt bei jedem Farbstoff die fabrizierende Firma an.

Algolfarbstoffe.
Alizaringelb GGW. (MLB)
*Alizarinorange N. (MLB)
*Alizarinrot 2 A bläul. blau., 1 B neu. (MLB)
Alizarinrot RX, SDG, 5 F. (MLB)
* „ PS Pulv., I B extra 20% [Teig] (B)
„ V 20b läul. (BASF)

[1] Die Abkürzungen bedeuten:
(Agfa) = Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin.
(B) = F. Bayer & Co., Elberfeld und Leverkusen a. Rh.
(BASF) = Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh.
(Basel) = Baseler Chemische Fabrik, Basel.
(Cass) = Leopold Cassella & Co., Frankfurt a. M.
(Ch Ind) = Gesellschaft für Chemische Industrie, Basel.
(Dahl) = Wülfing, Dahl & Co., Barmen.
(El) = Chem. Fabrik Grießheim Elektron.
(Geigy) = Joh. Rud. Geigy & Co., Basel.
(Jäger) = Carl Jäger, Düsseldorf-Derendorf.
(Kalle) = Kalle & Co., A.-G., Biebrich a. Rh.
(Leonh) = Farbwerk Mühlheim a. Main vorm. Leonhardt & Co., Mühlheim a. M.
(MLB) = Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M.
(Sandoz) = Chem. Fabrik vorm. Sandoz, Basel.
(Weiler) = Chemische Fabrik vorm. Weiler-ter-Meer, Uerdingen a. Rh.

Alizarinrot V 20 bläul. (BASF)
Alizarin-Cyanin (B)
*Alkaliblau 4 B. (Leonh)
* „ 6, 7, R, 2 BH. (MLB)
*Alkaliblau 3 B [173 F]. (Weiler)
* „ 6 B konz. (Dahl)
* „ B extra, 6 B, 5 R. (BASF)
„ f. Drucktinte (BASF)
Alkaliviolett 6 B. (BASF)
*Alphanaphthylaminsalz. (MLB)
*Amaranthrot B. (Cass)
Amidoazotoluol 100%. (MLB)
Anthosin B 3 B, 5 B (BASF).
„ -Violett BB. (BASF)
Anthrachinonviolett. (BASF)
Anthrazengelb GG, BN. (Cass)
*Astacinrot B. (BASF)
*Auramin O, II. (B)
* „ O E. (BASF)
* „ G, O I. (Ch Ind)
* „ O. (Geigy)
* „ O. (Jäger)
* „ O. (MLB)
*Autolorange. (BASF)
*Autolrot GL, BGL, BL, RLP, RLV bläul. [Teig]. (BASF)
*Azarin S. (MLB)
Azetopurpurin 8 B. (Agfa)
Azingrün TO, T. (Leonh)
Azoflavin SL. (BASF)
Azofloxin 2 G. (B)
*Azogelb O. (MLB)
* „ 33525. (Weiler)
Azokarmin B. (BASF)
Azorot RLP. (BASF)
Azorubin SG. (Agfa)
Azosäuregelb. (Agfa)
Basilenblau BR.
Baumwollichtblau O wasserlösl. (MLB)
*Baumwollscharlach extra. (BASF)
Bavariablau
*Beizengelb R, G. (BASF)
*Betanaphthol. (Cass)
*Betanaphthol. gem., R. (MLB)
*Betanaphthylaminbase. (BASF)
Biebricher Scharlach B extra. (Kalle)
„ Säureblau. (Kalle)
*Bismarckbraun F. (B)
Blaugrün S. (BASF)
Blaurot O. (MLB)
Bleu de Lyon (MLB)
*Bordeaux doppelt konz. G.
„ G, R*, O. (MLB)
Brillantazurin B, 5 G. (B)
Brillantbenzoblau 6 B. (B)
Brillantcresylblau 2 B. (Leonh)
*Brillantcroceïn 3 B, 3 B konz., 20722. (B)
* „ M, MOO, B,
„ BOO, 9 B. (Cass)
*Brillantcroceïn 292. (Dahl)
* „ B, 5 B, BB, R, gelbl. MLB)
Brillantdiazinblau B, BB, BR. (Kalle)
Brillantdoppelscharlach 3 R. (B)
*Brillantfirnblau. (Ch Ind)
*Brillantgrün krist. extra. (MLB)
*Brillantkarmin L. (BASF)
*Brillantlackrot R. (MLB)
*Brillantorange G, R. (MLB)
*Brillantponceau R, G. (Cass)
*Brillantrhodulinrot B. (B)
*Brillantrot R, G [für Lack]. (BASF)
*Brillantschwarz B. (BASF)
*Brillantviolett 5 BO. (Basel)
Brillantwollblau (B)
*Bromofluoresceïn AL. (MLB)
Capriblau GON. (B)
* „ GON, GN. (Leonh)
Caprigrün.
Chinablau (E)
Chinagelb B. (Cass)
*Chinolingelb. (Agfa)
* „ (BASF)
Chloraminbraun G. (B)
Chloramingelb M, GG. (B)

Chloraminorange G. (B)
*Chloranisidin P. (BASF)
Chromazonrot AA, AN. (Geigy)
Chromotrop 2 R, 6 B, 10 B. (MLB)
Chrysoidin EN, Kristalle, R. (Cass)
,, A. (BASF)
,, O. (Leonh)
Citronin G, A. (Leonh)
Cresylechtviolett 2 B. (Leonh)
Cresylblau (A)
*Croceïn 292. (Dahl)
*Croceïnscharlach 10 B. (B)
Cyananthrol RB, R, RA. (BASF)
Cyanol FF. (Cass)
Diaminrot (Agfa), -Gelb, -Blau.
Diazinschwarz. (Kalle)
Direktgelb R extra. (B)
,, extra konz. (Basel)
Dunkelblau 25868. (Weiler)
Echtbaumwollblau B, R. (MLB)
*Echtbraun GR. (Agfa)
Echtgelb extra. (B)
Echtgrün bläul. (B)
Echtlackbordeaux R & B (BASF)
Echtlichtgelb G, R.
*Echtorange O. (MLB)
Echtponceau B extra. (MLB)
*Echtrot BT. (B)
,, A, BN. (BASF)
Echtrotponceau B. (BASF)
Echtsäureviolett A 2 R, B, RO. (MLB)
*Eosin O extra, 4 J, OO extra. (Leonh)
* ,, CPhl. (Jäger)
* ,, 35 [33531], 23 [33530], B, 2 G, G 5. (Weiler)
* ,, B extra. (Agfa)
* ,, A 5 G, A 2 G, BB, 5 B. (MLB)
*Eosin A, LA, LG, J, BNL, W extra. (BASF)
* ,, GGF, 6 G. (Cass)
* ,, extra gelbl. S, extra bläul. S. (B)
*Eosinsäure L neu. (BASF)
Eryoglaucin A. (Geigy)
Erythrin C. (Cass)
,, X für Lack. (BASF)
*Erythrosin. (MLB)
,, G. (BASF)
* ,, B, gelbl. (Cass)
*Exzelsiorponceau für Lack JN, JJN. (Cass)
*Firnblau. (Ch Ind.)
Flavindulin. (BASF)
*Formylviolett S 4 B. (Cass)
Fuchsin
Galleïn A. (MLB)
Gelbgrün I, II, III. (BASF)
*Goldorange extra konz. (Dahl)
Grelarot GG, R, RB. (El)
Grelagelb R, 3 R, GR. (El)
Grelaorange G u. R. (El)
Grelaviolett. (El)
*Grün PL. (BASF)
*Guineagrün G, 12157, B, B extra. (Agfa)
*Guineaviolett 4 B. (Agfa)
Helioazurin RL, BL. (B)
Heliobordeaux BL. (B)
Helio-Echtblau BL, SL. (B)
*Helio-Echtrot G, B [Teig]. (B)
*Helioorange RM. (B)
Heliopurpurin B, 3 BL*, 4 BL, 5 BL*, 10 BL*. (B)
Helvetiablau. (Geigy)
Indanthren in Teig. (BASF) (-Gelb, -Blau, -Marron)
Indulinscharlach. (BASF)
Isorubin. (Agfa)
Kitonechtgelb (Basel)
Kongoorange G. (B)
*Kristallponceau 6 R. (MLB)
*Kristallviolett. (BASF)
*Lacitinrot R, B, 3 B. (Dahl)
*Lackblau I. (BASF)
* ,, CB. (Cass)
*Lackbordeaux B. (Agfa)
Lackgrün BW. (Cass)
*Lackorange ON. (BASF)

*Lackponceau LE, GH, GC, RC, 2 RZ, 3 RN. (BASF)
* „ LN, LGN. (BASF)
* „ GG, R. (Cass)
* „ G extra, L. B extra. (Leonh)
*Lackpurpur 3 B. (BASF)
*Lackrot 4644, A1 01. (Agfa)
* „ 78, 413. (Dahl)
* „ P, C, D. (MLB)
*Lackviolett R. (Agfa)
*Litholbordeaux R, B. (BASF)
*Litholechtscharlach R. (BASF)
*Litholgelb. (BASF)
*Litholorange R. (BASF)
*Litholrot R, GG in Teig. (BASF)
Litholrubin BN. (BASF)
„ G.
*Malachitgrün krist. (Agfa)
„ krist. (MLB)
*Manchesterbraun EE. (Cass)
Mandarin G extra. (Agfa)
Marineblau BN. (BASF)
Metanilgelb extra. (Agfa)
PL. (BASF)
„ 43 F. (Weiler)
*Methylenblau BB, BB konz. 22890. (B)
* „ BBO, BB. (Basel)
* „ BB. (Cass)
* „ B extra konz. (Geigy)
*Methylenblau R, BB. (MLB)
* „ 2 B. (Kalle)
Methylengrün extra gelb. konz. (MLB)
Methylenviolett RRA, BN. (MLB)
*Methylgrün SF. (Kalle)
*Methylviolett MB extra, BB extra, 3 B extra, *B extra. (BASF)
* „ *B, B. (B)
*Methylviolett 2 B. (MLB)
Mikadogelb G, 6 G. (Leonh)
Mikadogoldgelb 4 G, 2 G, 6 G, 8 G. (Leonh)
Mikadoorange 3 RO, 4 R. (Leonh)
*Nachtgrün A extra, 32 P. (Weiler)
Naphthol R. (BASF)
*Naphtholgelb S. (B)
* „ S. (BASF)
* „ S. (MLB)
* „ S extra konz. 33633. (Weiler)
*Naphtholgrün B. (B)
*Neptungrün S, SB, SG, SBN. (BASF)
Neptunblau BR extra. (BASF)
Neubengalin 74 R, A, 74. (Kalle)
*Neufuchsin. (B)
* „ O. (MLB)
Neumetaminblau M. (Leonh)
*Neumethylenblau F, FR. (B)
* „ GG. (Cass)
Neupatentblau GA. (B)
Neurot L. (Kalle)
*Neusolidgrün BB. (Ch Ind)
*Neuviktoriablau. (B)
Nigrosin W, C. (BASF)
*Nilblau BB, R. (BASF)
*Nitrosaminrot. (BASF)
*Nitrotoluidin C. (Cass)
*Normalgelb 3 GL, 5 GL. (MLB)
*Ölgrün I, II, III. (BASF)
*Opalblau grünl. (MLB)
*Orange A. (BASF)
*Orange A. (BASF)
* „ II B. (B)
* „ II, MG, SP, MR. (BASF)
Orange ENL, extra* II*. (Cass)
* „ E. (Kalle)
* „ A. (Leonh)
„ RR, 2 L. (MLB)
* „ T 8359, II, II konz. 522 F. (Weiler)
Oxaminviolett pat. (BASF)

Oxydaminrot S. (Cass)
*Oxydianilgelb 3 G, G, O. (MLB)
*Palatinlackponceau GG, G. (BASF)
*Papiergelb 3 G, A. (BASF)
* „ GG extra. (B)
*Paranitranilin extra bläul. (MLB)
* „ S. (B)
*Patentblau L, A. (MLB)
Periwollblau BG, G. (Cass)
Permanentechtgelb R, 4 R. (Agfa)
*Permanentorange R. (Agfa)
Phloxin BB, *BA extra 0, BA extra, GA extra O. (MLB)
* „ BBN, G. (BASF)
*Phosphin RRR, GG extra. (Agfa)
* „ GG extra. (MLB)
*Pigmentbordeaux R, N in Teig. (MLB)
*Pigmentchromgelb L in Teig. (MLB)
Pigmentechtgelb R, G. (MLB)
*Pigmentechtrot HL (MLB)
*Pigmentorange R. (MLB)
*Pigmentpurpur A. (MLB)
*Pigmentrot B, G. (MLB)
*Pigmentrubin. (MLB)
*Pigmentscharlach 3 B. (MLB)
*Pluto-Orange G. (B)
*Ponceau 4 GB, RRL, BO extra, 6 RB, 58940, GRLC, 3 RL, 4 R. (Agfa)
„ GVL, 57299 RL, 4 BGL, 44099, GL, RL, 57298, 3 RB. (Agfa)
* „ 2 RL. (B)
* „ G für Lack, R, RR für Lack, BN. (BASF)
* „ FR, EC. (Cass)
* „ GG, 2 R. (Jäger)
* „ 2 RX. (LAB)
*Ponceau GR, GRL, 2 RL, 5 R, 3 RL, GRLH. (MLB)
„ V, RL, RVL, GRI. (MLB)
* „ R 26474. (Weiler)
Primulin A. (BASF)
„ (Cass)
*Pulverfuchsin AB, dunkel, A. (BASF)
*Pyramingelb G, G für Lack. (BASF)
Pyracingelb GG konz. (Basel)
*Reinblau 0. (MLB)
*Rhodamin B extra, S, G, 6 G. (B)
* „ B extra, 5 G. (BASF)
* „ B extra, G extra. (Ch Ind)
„ B, extra, *extra B. (MLB)
Rhodulinheliotrop B. (B)
*Rhodulinrot G. (B)
Rhodulinviolett. (B)
Rose bengale. (Agfa)
* „ „ NTO, NT. (BASF)
*Rubin N. (Agfa)
„ W. (MLB)
*Safranin T extra, MN. (BASF)
* „ BS, S 150. (Cass)
* „ extra bläul. (Kalle)
* „ RRA. (MLB)
*Säurealizarinblau BB. (MLB)
*Säureblau B, R, G. (Sandoz)
Säurefuchsin G. (MLB)
*Säuregrün L. (B)
* „ extra konz. B. (Cass)
* „ konz. D. (MLB)
*Säureviolett 4 R, 6 BN. (BASF)
„ 6 B. (Geigy)
* „ 3 RA, N. (MLB)
*Scharlach GRL. (Agfa)
Sitara-Echtrot RL. (Weiler)
*Solidgrün F II. (Ch Ind)
*Stilbengelb G. (BASF)
Sulfongelb R konz. (B)
Tanninheliotrop. (Cass)

Tartrazin. (Basel)
*Thioflavin T. (Cass)
Thioninblau (MLB)
Tuchrot O. (MLB)
*Türkisblau G, GL extra, BB. (B)
*Tuscalinorange G. (BASF)
Uranin. (Agfa)
Vesuvin BL. (BASF)
* „ 4 BG, konz. (MLB)
*Viktoriablau R, B, 4 R. (Basel)
* „ B. (BASF)
Viktoriaechtgelb R. (BASF)
*Viktoriagelb konz. (MLB)
*Viktoriareinblau B. (BASF)
Violett BB 55. (Weiler)
*Walkgelb O. (Cass)
*Wasserblau R. (MLB)
„ 3 R 166 A 3 F. (Weiler)
Wollblau BB, R, 5 B. (Agfa)
* „ N extra. (B)
*Xylenblau AS. (Sandoz)

Die analytische Untersuchung der Körperfarben.

Allgemeines.

Bevor man zu der Nachahmung fremder Farbenmuster schreitet, ist es zur Vermeidung nutzloser Arbeit und planlosen Herumtastens nötig, die betreffenden Farbkörper einer möglichst eingehenden Analyse zu unterwerfen. Während bei den ungemein zahlreichen Farblacken die Festsetzung eines systematischen Untersuchungsganges für Farbgemische und einzelne Farbstoffe noch nicht endgültig gelungen ist, lassen sich die Bestandteile der chemischen Mineralfarben meistens höchst einfach auf dem Wege der gewöhnlichen qualitativen chemischen Analyse ermitteln. Über den einzuschlagenden Gang hier in erschöpfender Weise berichten zu wollen, würde zu weit führen, weshalb auf die betreffenden Lehrbücher der anorganischen Analyse verwiesen werden muß. Damit jedoch der im Analysieren weniger Geübte immerhin einige Anhaltspunkte für die Erkennung ihm vorliegender Farben habe, sei im folgenden eine Zusammenstellung gegeben, welche das Verhalten der bekannten Körperfarben gegen die wichtigsten natürlichen oder künstlichen Einwirkungen zeigt und damit einen Rückschluß auf die Natur dieser Farbkörper zuläßt.

Um einen Gegenstand zweckentsprechend zu färben, genügt es nicht, daß die verwendete Farbe im Tone passend erscheint, es ist auch weiter notwendig, daß die Summe der Eigenschaften, welche die betreffende Farbe besitzt, in ihrem chemischen und physikalischen Verhalten derartig sei, daß sie den Zwecken, der Verwendungsart, der Örtlichkeit, die für den gefärbten Gegenstand in Be-

tracht kommen, und den Einflüssen, die er selbst ausübt, oder denen er ausgesetzt wird, auch angepaßt sei. Es heißt also: Das färbende Material muß so beschaffen sein, daß es sich mit dem gefärbten zu einem dauerhaften und äußeren Einflüssen gegenüber möglichst widerstandsfähigen und beständigen Ganzen verbindet.

Wenden wir uns zunächst den Einflüssen zu, welche von außen auf alle, also auch auf die gefärbten Gegenstände einwirken, so sind hier zunächst das Licht und die Atmosphärilien zu beachten. Es handelt sich auch bei diesen um chemische Einwirkungen. Daß das Licht chemisch wirksam ist, wissen wir aus der Photographie; und wenn wir uns in der Photographie die zersetzende Wirkung des Sonnenlichtes auf Silbersalze zunutze machen, so müssen wir es uns anderseits gefallen lassen, daß eben dieses Sonnenlicht auch nach anderer Richtung auf Verbindungen, welche für uns als Farbstoffe von Wert sind, seine zersetzende Wirkung ausübt. Wo also die beständige Wirkung des Lichtes auf einen Gegenstand in Betracht gezogen werden muß, wird man als Farbe eine solche wählen müssen, die sich als lichtbeständig erweist. Dabei ist zu bemerken, daß nicht nur das helle direkte Sonnenlicht, sondern auch das zerstreute Tageslicht chemisch aktiv ist, wenn auch das letztere in geringerem Grade.

Lichtunbeständige Farben sind in erster Linie die organischen. Nicht nur die größere Anzahl der Teerfarben und der aus ihnen hergestellten Farblacke, auch aus den Pflanzen gewonnene Farbprodukte gehören hierher, wenn auch nicht ausnahmslos. Im künstlichen und in dem aus den Pflanzen gewonnenen Indigo, im natürlichen Krapp und im künstlichen (den Alizarinfarblack), ferner in einer ganzen Reihe anderer Teerfarbstoffprodukte haben wir Farben, die nicht nur sehr gut lichtbeständig sind, sondern sogar nach dieser Richtung manche anorganische Produkte übertreffen. Lichtecht sind im allgemeinen alle anorganischen Farben, wenn auch, besonders auf gewisse weiße Farben, z. B. Lithopone, die Wirkung einer dauernden Belichtung sich bemerkbar macht.

Neben dem Lichte wirken auch die kleinen Mengen gasförmiger Stoffe, welche der Luft als verunreinigende Bestandteile beigemischt sind, zersetzend auf dafür empfindliche Farben. So wird z. B. die Luft in der Nähe von Gasanstalten oder vieler großer industrieller Feuerungen, Düngergruben usw. gewisse Mengen von gasförmigen Schwefelverbindungen enthalten: Schwefelammonium, Schwefelcyan, Schwefelkohlenstoff usw. — welche als Verbrennungsprodukt der Kohlen oder als Verwesungsprodukte organischer schwefel- und stickstoffhaltiger Körper entstehen und in die freie Luft gelangen. Im Bereiche solcher Gasentwicklungen wird man sich nun keiner Farbkörper bedienen dürfen, deren Bestandteile gegen Schwefel empfindlich sind. Hier kommen in erster Linie alle Blei enthaltenden Verbindungen in Betracht, z. B. Kremserweiß, Chromgelb, welche

durch Bildung von schwarzem Schwefelblei allmählich verfärbt werden würden.

In der Nähe chemischer Fabriken kann die Luft saure Dämpfe von salpetriger und Salpetersäure, schwefliger Säure, Chlor usw. enthalten, welche sehr kräftig zersetzend wirken und nicht genügend widerstandsfähige Farben oft sehr schnell ausbleichen. Sonnenwärme und feuchte Luft, Regen und Schnee befördern den Zersetzungsprozeß.

Auch die kleinen Mengen von salpetriger Säure und Ammoniak, die stets als Verunreinigung selbst in reiner Landluft enthalten sind, mögen wohl auf empfindliche Farben wirken.

Die Erscheinung, daß echter Zinnober keine beständige Farbe ist, sondern an Luft und Licht sich bräunt und schließlich vollkommen schwärzt, scheint ein chemisch eingeleiteter physikalischer Vorgang zu sein. Denn der Zinnober hat auch nach der Veränderung dieselbe chemische Zusammensetzung, wie er sie als frische rote Farbe hatte, die Verbindung ist nur in eine andere, wahrscheinlich die amorphe Modifikation übergegangen (s. Fabrikation des echten Zinnobers). Mit Zinnober gefärbte Gegenstände, z. B. Drucke, die vor Licht- und Luftzutritt geschützt aufbewahrt werden, zeigen größere Beständigkeit.

Es wurde vorhin auf die zerstörende Wirkung der Säuren hingewiesen; noch wichtiger ist für viele Fälle die Beachtung der durch alkalische Stoffe bewirkten Zersetzungen, nämlich da, wo es sich darum handelt, direkt alkalisch reagierende Körper zu färben.

Dies ist der Fall, wenn ein mit Kalkputz versehenes Haus angestrichen werden soll, und zu diesem Zwecke einer Kalkanstrichmasse direkt die Farbe zugesetzt wird, wie es ja in der Dekorationsmalerei geschieht, ebenso in der künstlerischen Freskomalerei sowie beim Färben und Bemalen von Zement. In diesem Falle bedarf man also der alkalibeständigen Farben.

Es geschieht oft, daß angestrichene Gegenstände oder auch solche, die durch Druck oder künstlerische Bemalung einen Farbenauftrag erfahren haben, nachträglich mit einem Überzug von Lack, das ist eine fette oder spirituöse Harzlösung, versehen werden, der den Zweck hat, durch den dadurch erzielten höheren Glanz den Gegenstand leuchtender erscheinen zu lassen, und auch die Bemalung durch den Überzug zu schützen. Man hat hierbei zu beachten, daß zu wertvolleren Arbeiten dieser Art oft Farbenprodukte verwendet werden, welche sich durch ihre Lebhaftigkeit, Leuchtkraft und Vielseitigkeit der Färbungen zwar auszeichnen, aber der lösenden Wirkung der spirituösen Flüssigkeiten, welche als Lösungsmittel für das Lackharz dienen, nicht immer widerstehen, so daß also auch sie unter Umständen in diese Lacklösung mit übergehen können und damit eine Zerstörung der ganzen Malerei bewirkt werden kann. Man wird also für später zu lackierende Gegenstände zum

Bemalen oder Bedrucken nur lackierfähige Farben anwenden dürfen — und nebenbei darauf zu achten haben, daß auch diese erst gehörig getrocknet sind, bevor der Lacküberzug aufgetragen wird. Alle anorganischen Farben sind durchweg lackierfähig; ein großer Teil, und zwar meistens gerade die feurigsten organischen (Teer-) Farben sind jedoch nicht lackierfähig. Daß gewisse Farben auch in Öl löslich sind, wurde schon erwähnt; sollen zwei oder mehrere Farben übereinander gemalt oder gedruckt werden, so muß auf diesen Umstand Rücksicht genommen werden.

Beim täglichen Gebrauch unserer irdenen und porzellanenen Eßgeräte ist es uns vollkommen geläufig, daß diese farbige Muster und sonstige gefärbte Verzierungen zeigen. Wir wissen auch, daß diese Geräte bei ihrer Herstellung gebrannt, also einer sehr hohen Temperatur ausgesetzt werden. Für die keramischen Zwecke bedarf man also in der Tat feuerbeständiger Farben, deren es denn auch, wenn auch nur eine beschränkte Anzahl, gibt. Es kommen hier selbstverständlich nur anorganische Farben in Betracht, und zwar handelt es sich meist um Stoffe, die diese Eigenschaft der Farbe nur für die Keramik, nicht auch für andere Zwecke besitzen, es sind vorwiegend Metalloxyde, die auch für die Emaille- und Schmelzfarben Verwendung finden.

Die Art und Weise, in welcher der Farbstoff auf das zu färbende Material befestigt wird, ist eine verschiedenartige. Bei der Malerei wird die Farbe in einer flüssigen Substanz, dem Vehikel (Leim, Firnis), fein verteilt, dann in geeigneter Form auf den Gegenstand aufgetragen. Das Vehikel, welchem der Farbstoff einverleibt ist, trocknet allmählich auf die Unterlage fest auf und bewirkt auf diese Weise das Haften der Farbe an dem bemalten Gegenstande, der also nicht in sich gefärbt ist, sondern nur eine gefärbte Schicht trägt. Anders ist das Verfahren in der Färberei, hier wird die ganze Masse in sich gefärbt. Wird ein buntes Papier hergestellt, so wird bei Bereitung der Papiermasse das Farbmaterial von vornherein zugesetzt, es bedarf also keines besonderen Befestigungsmittels. Und zwar kann der Farbezusatz in einem feinverteilten festen Farbstoff (z. B. Ultramarin, Ruß) bestehen, oder in der wässerigen Lösung eines organischen Farbstoffes. Bei der Stoffärbung bedient man sich im wesentlichen nur des letzteren Verfahrens, d. h. man arbeitet mit wässerigen Farbstofflösungen, aus denen der Farbstoff auf die Gewebefaser in geeigneter Weise niedergeschlagen oder auf ihr erst entwickelt wird. Es zeigt sich also, daß für bestimmte Zwecke feste unlösliche, für andere Zwecke aber in Wasser lösliche Farbstoffe verwendet werden. Alle anorganischen Farben sind in Wasser unlöslich, die meisten reinen organischen Farbstoffe sind wasserlöslich. Diese dienen also vorwiegend der Färberei, jene vorwiegend der Malerei.

Wenn es sich darum handelt, eine weiße, d. h. also im praktischen

Sinne nicht gefärbte Fläche mit einem färbenden Anstrich zu versehen, so ist es — sofern eben nur das Moment des Färbens in Betracht gezogen wird — gleichgültig, ob wir ein Farbmaterial wählen, das sich in einer kompakten kräftigen Schicht oder in einem leichten durchscheinenden Anfluge auf die Unterlage legt; in beiden Fällen wird auf rein weißem Grunde die Farbenwirkung ungetrübt zur Geltung kommen. Anders liegen die Verhältnisse, wenn der zu färbende Gegenstand an sich schon eine ausgesprochene Farbe besitzt, oder sich ganz schwarz präsentiert, und es sich nun darum handelt, auf diesem gefärbten Grunde andere Farben in kräftiger Wirkung aufzutragen. Würden wir hierzu eine sich in leichter, durchsichtiger Auflage ablagernde Farbe wählen, so wäre es nicht möglich, die Farbe des Grundes abzudecken. Die Grundfarbe würde sich mit der aufgetragenen in ihrer optischen Wirkung vereinigen und entweder eine gemischte Farbe entstehen, oder aber die kräftigere Grundfarbe wird die helle, schwachwirkende aufgetragene Farbe überhaupt gar nicht zur Wirkung kommen lassen. Nehmen wir an, der Grund sei hellblau und die aufgetragene Farbe ein Zitronengelb in leichter durchscheinender Schicht, so wird die Farbenerscheinung der gefärbten Stellen Grün ergeben. Ist der Grund tief dunkelblau und die aufgetragene Farbe ein sehr lichtes Gelb, so wird die Farbenwirkung dunkelblau bleiben, weil das lichte Gelb in der durchscheinenden Schicht nicht kräftig genug wirken kann. Beabsichtigen wir nun auf dem dunkelblauen Grunde eine ausgesprochen rein gelb wirkende Malerei, oder einen solchen Druck anzubringen, so müssen wir Farben wählen, deren optische Wirkung eine solche ist, daß sie die Farbwirkung des Grundes aufhebt, sie verdeckt. Die Eigenschaft des Deckens kommt nicht immer dem Farbstoffe als solchem zu, wir können eine lasierende Farbe durch geeignete Zusätze zu einer deckenden machen. Ebenso können wir umgekehrt eine Deckfarbe durch geeignete Zusätze zu einer Lasurfarbe umarbeiten; diese letztere Umgestaltung gelingt aber meist nur unvollkommen und immer nur auf Kosten der Farbtiefe. Eine große Anzahl anorganischer Farben sind an sich schon Deckfarben, aber im allgemeinen läßt sich die Grenze zwischen Deck- und Lasurfarben nicht scharf ziehen, und viele Farben kann man als Deck- oder Lasurfarben nach Belieben verarbeiten, je nachdem man den Farbenauftrag in dickerer Schicht und stärker oder leichter und schwächer bewirkt, und je nach der Wahl des Bindemittels.

Eine Farbe deckt um so kräftiger, je weniger kristallinisch ihre molekulare Beschaffenheit ist. Der Zustand, welchen der Chemiker als amorph bezeichnet, ist derjenige, in welchem eine Farbe am meisten deckt, die spezifische Schwere kommt dabei nicht in Betracht. Als Beispiel sei der Ruß erwähnt, der spezifisch sehr leicht und dabei einer der am besten und kräftigsten deckenden Farben ist. Des weiteren sind z. B. echter Zinnober, Kremserweiß, Zink- und Chrom-

gelb in reinem Zustande vorzügliche Deckfarben. Terra di Siena, Blanc fixe stehen zwischen den Deck- und Lasurfarben und die reinen Tonerdelacke aus Teerfarbstoffen sind ausgesprochene Lasurfarben[1].

Eine ganze Reihe von Farben, welche wir uns künstlich herstellen, finden wir in gleicher Zusammenstellung in der Natur. So sind der natürliche Bergzinnober und der künstlich hergestellte echte Zinnober, der natürliche Lapis lazuli und das künstliche Ultramarin im chemischen Sinne vollkommen identische Verbindungen. Als Farbmaterial sind sie aber in der praktischen Verwendung nicht gleichwertig, und zwar ist hier das künstliche Produkt bei weitem vorzuziehen, obgleich das natürliche seiner Seltenheit wegen einen höheren Geldwert besitzt. Die morphologische Beschaffenheit aller natürlichen Mineralverbindungen ist eine mehr kristallinische und es gelingt selbst durch oft wiederholte zerkleinernde Behandlung in Mahlgängen und Mühlen nicht, sie in einer so feinen Verteilung zu gewinnen, wie sie bei künstlicher Herstellung derselben Verbindungen durch geeignete Fabrikationsmethoden ohne Schwierigkeit von vornherein, meist ohne besonderen Zerkleinerungsprozeß, erhalten wird. Aus diesem Grunde wird man für Farbenzwecke den künstlichen Produkten vor den natürlichen immer den Vorzug geben.

Die Bindemittel, mit denen die Farben angerieben werden, unterscheiden sich im allgemeinen so, daß sie entweder fette (Leinöl, Firnis, Harz) oder wässerige (Gummi, Leim, Kasein) sind. Im Grunde genommen können alle Farben als Öl- und als Wasserfarben angerieben werden, und in welcher Form für bestimmte Zwecke die Farben verarbeitet werden, dafür sind nicht chemische oder physikalische, sondern meist nur die rein praktischen Gründe für die Verwendungsmöglichkeiten maßgeblich. In dem Bindemittel ist die Farbe als solche in den allermeisten Fällen unverändert suspendiert, seltener — wie wir schon gesehen haben — auch gelöst, jedenfalls darf aber keine gegenseitige chemische Einwirkung derart stattfinden, daß eine Zersetzung eines oder beider Teile die Folge ist, und auf diese Weise die Farbe zerstört und das Bindemittel unwirksam gemacht wird.

Manche Farben gehen mit den fetten Firnissen chemische Verbindungen ein, welche nicht eine Verminderung, sondern im Gegenteil eine Verbesserung der technischen Eigenschaften der Farben mit sich bringen. Hierher sind die Bleifarben zu zählen, welche mit Leinölfirnis sich teilweise zu Bleiseifen umsetzen. Es ist leicht verständlich, daß dieser chemische Vorgang der Verseifung eine größere Homogenität und damit bessere Deckkraft und den Farben größeres Haftvermögen verleiht, als es bei einfacher mechanischer Mischung

---

[1] Eibner. Über Deckfarben und Bestimmung der Deckfähigkeit. Farben-Ztg. 1907/8.

der Fall sein kann. Wenn, wie gesagt, in diesem Falle in der Tat die Beschaffenheit der Farbe durch die Verbindung des Färbematerials mit dem Vehikel eine Verbesserung erfährt, so kann in anderen Fällen jedoch gelegentlich auch das Gegenteil eintreten. So können Leim- und Kleisterfarben unter Umständen in saure Gärung übergehen, und wenn das ihnen einverleibte Farbenmaterial dann aus gewissen empfindlichen organischen Farbstoffen oder Farblacken besteht, so ist die vollkommene Zersetzung dieses Farbmaterials und das Entstehen einer mißfarbigen, übelriechenden Flüssigkeit aus dem ursprünglichen streichfertigen, lebhaft gefärbten Präparate die unangenehme Folge.

Endlich sei noch auf die Tatsache hingewiesen, daß auch einige Farben unter sich aufeinander wirken, wenn sie in Gemischen zusammengebracht werden. Wir haben gesehen, daß z. B. Bleifarben gegen die Einwirkung schwefelhaltiger Gase empfindlich sind. Sie können es begreiflicherweise auch gegen gewisse schwefelhaltige Farben sein. So wird man z. B. besser vermeiden, ein Bleiweiß oder Chromgelb (chromsaures Blei) mit Ultramarin oder Zinnober zu mischen. Die beiden letzteren Farben enthalten Schwefel in nicht sehr fest gebundener Form, so daß eine Verbindung dieses Schwefels mit dem Blei in mehr oder minder schneller Weise erfolgen kann, und um so leichter erfolgen wird, je günstiger die Vorbedingungen zu einer solchen Verbindung vorhanden sind. Die innige Berührung der Farbmoleküle in einem homogenen Farbengemisch, das Mahlen und das Anreiben mit dem Vehikel, wobei meist eine mäßige Erwärmung eintritt, sind solche, die Umsetzung begünstigende Vorbedingungen. Schwefel gegenüber sind besonders Blei- und Kupferfarben, auch Eisen- und Antimonprodukte empfindlich, diese sollen also besser nicht mit Ultramarin, Zinnober und Lithopon und anderen Sulfidschwefel enthaltenden Farben gemischt werden[1].

Die hier gegebenen Hinweise sind in gleicher Weise für die künstlerische sowie für die handwerksmäßige Verwendung der Farben gültig; es sollten dem Leser allgemeine Gesichtspunkte gegeben werden, welche ihn in den Stand setzen, diejenigen Verhältnisse und Bedingungen kennen und beurteilen zu lernen, welche für eine einwandfreie Zusammenstellung von Farbengemischen und den dazugehörigen Vehikeln maßgeblich sind. Selbstverständlich muß man auch die Gefäße und Apparate, in denen die Farben hergestellt und aufbewahrt werden, je nach den Eigenschaften der Farben auswählen, und wird nicht Ultramarin oder Zinnober auf eisernen Walzen anreiben, nicht in verbleiten oder kupfernen Gefäßen bearbeiten oder aufbewahren usw.

Nachdem im Vorstehenden die verschiedenartigen Eigenschaften

[1] Über die Veränderlichkeit der trockenen und teigförmigen Körperfarben Farben-Ztg 1918 19.

der Farben behandelt worden sind, möge ihrer eigentlichen Untersuchung eine kurze Beschreibung der Methoden angefügt werden, nach welchen man leicht und schnell imstande ist, Farben auf das Vorhandensein und Nichtvorhandensein bestimmter Eigenschaften zu prüfen.

Die Lichtbeständigkeit wird geprüft, indem man die betreffende Farbe mit schnelltrocknendem Leinölfirnis oder Leim auf eine Papier- oder Kartonfläche aufstreicht und oberflächlich trocknen läßt. Es wird dann mit dunklem Karton oder Papier etwa die Hälfte des Farbenaufstriches überdeckt, das Blatt mit Heftzwecken auf ein Brett oder dergleichen befestigt und an geeigneter Stelle dem Lichte ausgesetzt, indem man es an regenfreiem Orte im Freien aufhängt oder ans Fenster stellt. Wenn man in direktem Sonnenlicht belichtet, so ist das eine drastische Probe, die schon oft nach Verlauf eines Tages, ja weniger Stunden bei empfindlichen Farben eine sehr merkliche Einwirkung erkennen läßt; im zerstreuten Tageslicht erfordert die Probe natürlich längere Zeit, doch dürfte im allgemeinen auch bei dieser Belichtung 1—2 Wochen genügen, um empfindliche Farben zu erkennen. Wenn man nach Beendigung der Probe die schützende Kartonauflage von dem bedeckten Anteile der Farbfläche entfernt, so wird man bei lichtbeständigen Farben keine Färbungsunterschiede zwischen dem belichteten und nicht belichteten Anteil der Farbenfläche bemerken, es sei denn, daß der dem Licht und der freien Luft ausgesetzt gewesene Teil vielleicht etwas durch Staub oder andere Einflüsse gelitten hat. Je nachdem aber die Farbe mehr oder weniger lichtempfindlich ist, wird eine stärkere oder geringere Ausbleichung des belichteten Teiles zu Tage treten. Eine schnellere und umfassendere Prüfung der Farben auf Lichtbeständigkeit gestattet für viele Fälle die vom Schott'schen Glaswerk in Jena hergestellte Uviollampe, die auch eine ordnungsmäßige Abstufung in bestimmte Wertigkeitsgrade ermöglicht[1].

Mit der Probe auf Lichtechtheit fällt eigentlich auch die auf die Wetterbeständigkeit zusammen, wenn man die Prüfung im Freien und in angemessener Zeitdauer vornimmt.

Die Alkaliechtheit wird geprüft, indem man die Farbe — gleichviel ob trocken oder angerieben — mit Kalkmilch unter entsprechendem Wasserzusatz wiederholt kräftig schüttelt und stehen läßt. Ist die Farbe nicht alkaliecht, so wird sie ausbleichen und sich zersetzen. In gewissen Fällen stellt man diese Prüfung auch mit Seifenlösung, Sodalösung, Natronlauge an.

Will man eine Probe auf ihre Gebrauchsfähigkeit zur Freskomalerei prüfen, in welchem Falle sie auch gegen Kieselsäure beständig sein muß, so stellt man die gleichen Versuche mit Zement statt Kalk an[2].

---

[1] Belichtung der Körperfarben. Farben-Ztg. 1919/20.

[2] Platzmann. Über Zementfarben und ihre Prüfung. Farben-Ztg. 1920/21. — Eigenschaften der Zementfarbe. Farbe und Lack 1921.

Für gewisse Zwecke (z. B. bei bedruckten Blechbehältern für Konserven) muß die Farbe höhere Temperaturen ertragen können, wobei eine Temperatur von 150° C. meist nicht überschritten wird. Man prüft auf diese Eigenschaft, indem man die Farbe mit kochendem Wasser ausschüttelt. Das Wasser muß, nachdem sich die Farbe im Glase zu Boden gesetzt hat oder abfiltriert worden ist, klar und farblos sein, oder darf doch nur ganz geringfügige Färbung zeigen. Für Temperaturen über 100° C. wird die Prüfung in dem entsprechend geheizten Trockenschrank vorgenommen.

Die Spiritusechtheit einer Farbe wird erkannt, indem man das Farbpulver oder die angeriebene Farbe mit starkem Alkohol (mindestens 60proz.) kräftig, auch unter Erwärmen ausschüttelt. Bleibt der Alkohol farblos, so ist die Farbe spiritusecht (spritecht). Auf diese Weise wird man z. B. Ocker, echten Zinnober usw. prüfen, ob sie geschönt, d. h. mit Teerfarbstoffen versetzt sind. Für die graphischen Gewerbe bedeutet diese Prüfung gleichzeitig die Feststellung, ob die Farbe mit Spirituslack lackiert werden kann.

Will man zwei oder mehrere Farben auf ihre Ausgiebigkeit vergleichend prüfen, so stellt man sich eine reinweiße Farbe, in Firnis angerieben, her, und setzt zu je 100 g der weißen Farbe je 1—2 g der zu prüfenden Farben in Pulver. Diese Proben werden nun im Porzellanmörser vollkommen homogen verrieben und es wird diejenige Farbe die ausgiebigere sein, welche in ihrer Mischung mit Weiß den kräftigeren Farbenton erkennen läßt. Dieselbe Probe kann natürlich auch mit trockener weißer Farbe (Bleiweiß, am besten Blanc fixe) vorgenommen werden.

Ein schädlicher Schwefelgehalt in einer ihrer Zusammensetzung nach unbekannten Farbe wird erkannt, indem man das Farbpulver mit Kremserweiß in Wasser, eventuell unter leichtem Erwärmen, zusammenreibt. Die Anwesenheit von Schwefel wird sich dadurch zu erkennen geben, daß der ursprünglich reine helle Farbton mißfarbig grau bis schwarz wird, je nachdem mehr oder weniger Schwefel zur Bildung von Schwefelblei vorhanden ist. Auf Zusatz von verdünnter Säure entwickeln solche Farben Schwefelwasserstoff, der am Geruch oder durch mit Bleizuckerlösung angefeuchtetes Papier erkannt wird.

Um die unterschiedliche Schwere zweier pulverförmiger Farben, wie dies häufig nötig ist, festzustellen, wägt man eine bestimmte Menge (3—8 g) einer der in Frage kommenden Farben ab, füllt sie in ein Reagenzgläschen und stößt dieses mit dem geschlossenen Ende so lange gelinde auf eine weiche Unterlage (Filz usw.) auf, bis ein weiteres Zusammensinken des Farbpulvers nicht mehr zu bemerken ist, worauf man die oberste Zone der so entstandenen Pulversäule durch einen wagrechten Strich an der Außenseite des Gläschens (mit schwarzer oder roter Tinte) markiert. Alsdann schüttet man das Farbpulver wieder aus und wiederholt denselben Versuch mit der genau gleichen Menge des anderen Farbpulvers. Die Entfernung

der beiden erhaltenen Marken, bezogen auf die größere Höhe der Pulversäulen, gibt den Unterschied in der Schwere der verglichenen Farbenproben ziemlich genau an. Man kann auch den Gewichtsunterschied gleicher Raummengen der Farben zum Vergleiche heranziehen.

Kommt es darauf an, zu prüfen, ob eine Farbe fein gemahlen oder gepulvert ist, so geschieht dies, indem man in einen kleinen, locker zusammengehaltenen Beutel aus feiner Seidengaze eine bestimmte Menge der zu prüfenden Farbe einfüllt, diesen leicht schüttelt und auf untergelegtes Papier aufstößt, so lange als der Beutelstoff noch Farbpulver durchläßt. Ist auf diese Weise die feine Farbe vollständig herausgebeutelt, so kann man den gröberen Restinhalt des Säckchens dem Gewichte nach feststellen. Je nachdem es sich um eine feinere oder gröbere Mahlung oder Pulverisierung handelt, wird eine entsprechend feinmaschige Gazesorte gewählt, welche nach der Anzahl der auf 1 qcm enthaltenen Maschen genau bestimmt werden kann.

Verhalten der Mineralfarben gegen Reagenzien.

Zeichenerklärung: N. = Niederschlag, Entw. = Entwicklung, K. = Kohle, m. K. = mit Kohle, L. = Lösung, l. = löslich, F. = Färbung, R. = Rückstand, Ü. = Überschuß, Fl. = Flamme, Erw. = Erwärmen, Entf. = Entfärbung.

a) Weiße Farben.

Bezeichnung	Salzsäure	Salpetersäure	Natronlauge	Ammoniak	Verhalten beim Glühen
1. **Bleiweiß,** 2 $PbCO_3Pb(OH)_2$	heiß löslich, Entw. CO_2 kalt N. von $PbCl_2$	löslich unter CO_2-Entw.	löslich	—	auf K. gelb. metallisches Blei (mit H_2S Schwärzung).
2. **Zinkweiß,** ZnO	löslich	löslich	löslich	löslich	gelb, b. Erkalt. weiß
3. **Lithopone,** $BaSO_4 + xZnS$	teilw. lösl. Entw. von H_2S	teilw. l. Entw. v. H_2S	—	—	do.
4. **Blanc fixe,** $BaSO_4$ (Schwerspat)	—	—	—	—	m. K. BaS, dann mit HCl befeuchtet: H_2S.
5. **Kreide,** $CaCO_3$	lösl. CO_2-Entw.	lösl. CO_2-Entw.	—	—	weiß: CaO, löscht s. m. H_2O. alkal. Reaktion.
6. **Gips,** $CaSO_4$ (Leichtspat)	löslich	etwas lösl.	—	—	mit Kohle CaS.

b) Gelbe Farben.

Bezeichnung	Salzsäure	Salpetersäure	Natronlauge	Ammoniak	Verhalten beim Glühen
1. **Chromgelb,** $PbCrO_4$, Chromorange (Chromrot)	grüne L., weiß. N., in viel heißem Wasser lösl.	Entfärbung	Orange	gelbe L. mit weiß. R.	rotbraune Schmelze, m. K. metall. Blei.
2. **Zinkgelb,** 3 $(ZnCrO_4)$ $K_2Cr_2O_7 + xZnO$	leicht l. gelbe F.	leicht l. gelbe F.	gelbe F. m weiß. R. i. U. lösl.	gelbe F. mit weiß. R. im U. l.	braune Schmelze, die sich zersetzt.
3. **Barytgelb,** gelber Ultramarin, $BaCrO_4$	l. mit H_2SO_4 weiß. N.	löslich	—	—	färbt nichtleucht. Fl. grün.
4. **Neapelgelb,** $(PbSb_2O_6)$	wird orange, dann weiß	l weiß. N.	Orange	—	weiße Dämpfe mit Kohle, Sb.
5. **Massicot, Bleiglätte,** PbO	weißer N. in viel heißem H_2O l.	löslich	beim Kochen l.	—	gelb, m. K. metall. Pb.
6. **Kadmiumgelb,** CdS	heiß. l. unter H_2S-Entw., L. farblos	—	—	—	—
7. **Kasslergelb,** $PbCl_2 . 7 PbO)$	l. gelb, dann farblos	l., weiß. N. von $PbCl_2$	löslich	—	weiß, mit Kohle, Pb.
8. **Rauschgelb** As_2S_3	—	—	l. mit Säure, gelb. N.	teilweise löslich	weiße Dämpfe Knoblauchgeruch.

c) Blaue Farben.

Bezeichnung	Salzsäure	Salpetersäure	Natronlauge	Ammoniak	Verhalten beim Glühen
1. **Bremerblau,** $Cu(OH)_2$ x $CuCO_3$	grüne L., schwache CO_2-Entw.	löslich	b. Erw. schwarz	löslich blau	wird schwarz, färbt nichtl. Fl. grün.
2. **Berlinerblau** Fe_7Cy_{18}	grünl. gelb, m. viel Wasser wieder blau	b. Erw. schmutzig grau, dann Entf.	Entf., brauner R.,	löslich in Oxalsäure	rotbrauner R., Fe_2O_3.
3. **Smalte**	kochend lösl. gelbl. F.	—	-	—	Unverändert.
4. **Ultramarinblau**	Entf. H_2S-Entw.	wie bei HCl	—		Unverändert.

d) Grüne Farben.

Bezeichnung	Salzsäure	Salpetersäure	Natronlauge	Ammoniak	Verhalten beim Glühen
1. **Grünspan,** $Cu(C_2H_3O_2)_2 \cdot Cu(OH)_2\, 5\, H_2O$ od. $Cu(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2\, H_2O$	löslich gelblichgrün	löslich blau	beim Kochen schwarz	löslich blau	grüne Flammenfärbung, schwarz Rückstand, aus der sauren Lösung scheidet Eisen metall. Kupfer ab.
2. **Bremergrün, Braunschweigergrün, Berggrün,** usw.	löslich gelbgrün, oft weiß. N.	löslich blau	beim Kochen schwarz	löslich blau	
3. **Schweinfurtergrün,** $CuAsO_3\, Cu(C_2H_3O_2)_2$	löslich gelbgrün.	löslich	bläulich, beim Erhitzen rotgelb bis gelb	vollkommen tiefblau löslich	schwarze Schmelze, Dämpfe nach Knoblauch riechend.
4. **Scheelesches Grün,** $CuAsO_3 + x\, Cu(OH)_2$					
5. **Guignetsgrün,** $Cr_2O(OH)_4$	langsam löslich, grün	—	—	—	von grün in braun bis schwarz.
6. **Ultramaringrün,**	Entf. unter H_2S-Entw.	wie bei H Cl	—		unverändert, dann blau bis rotbraun.
7. **Chromgrün** (Ölgrün)	löslicher hellblauer R.	b. Kochen Entf.	gelb		brauner R., m. K. Pb.
8. **Zinkgrün**	gelb l. blauer R.	gelbl. L graubläul. R.	gelbe L u. gelb. R.	gelbl. L. blauviol. R.	schmutzigbrauner Rückstand.
9. **Rinmannsgrün,** CoOZnO	—	grün löslich	—	—	—
10. **Mangangrün,** $BaMnO_4$	löslich	löslich	—	—	—

e) Violette Farben.

Bezeichnung	Salzsäure	Salpetersäure	Natronlauge	Ammoniak	Verhalten beim Glühen
Ultramarinviolett	Entf., H_2S-Entw.	wie bei HCl	—	—	blau

f) Rote Farben.

Bezeichnung	Salzsäure	Salpetersäure	Natronlauge	Ammoniak	Verhalten beim Glühen
1. **Mennige,** Pb_3O_4	wird weiß, Entw. von Cl.	teilweise l. brauner R. m. Alkoh. l.	—	—	gelb, mit Kohle Blei.
2. **Chromrot,** $PbCrO_4Pb(OH)_2$	grün löslich, weißer N.	wird gelb	gelbl. l, weißer R.	—	rotbraune Schmelze, mit Kohle Pb.
3. **Zinnober,** HgS	—	—	wird gelber	—	flüchtig, Entw. von SO_2.
4. **Englischrot** (Eisenoxyd), Fe_2O_3	langsam gelb löslich	gelb löslich	—	—	dunkelbraun, beim Erkalten rot.
5. **Antimonzinnober,** $Sb_6S_6O_3$	l. R. von gelb. Sb_2S_3	—	leicht zersetzt	zersetzt	weiße Dämpfe, mit Kohle Sb.

g) Schwarze Farben.

Bezeichnung	Salzsäure	Salpetersäure	Natronlauge	Ammoniak	Verhalten beim Glühen
Schwärzen: 1. **Beinschwarz, Rebenschwarz**	lösen Calciumphosphat		—	—	weiße Asche
2. **Ruß**	—	—	—	—	verbrennt ohne Rückstand.

Bei einiger Übung gelingt die Bestimmung der unvermischten künstlichen Mineralfarben nach obiger Tabelle in den meisten Fällen sehr rasch und sicher; dagegen ist die Feststellung der Bestandteile in einheitlichen Farbengemischen, namentlich aus natürlichen und künstlichen Mineralfarben, nur auf dem Wege der chemischen Analyse möglich und erfordert zudem noch farbentechnische Kenntnisse und Erfahrungen, weil die chemische Analyse niemals allein Aufschluß über den vollen maltechnischen Gebrauchswert der Farben geben kann. Die Analyse von Gemengen aus natürlichen Mineralfarben (Erdfarben) ist mitunter nicht nur eine sehr zeitraubende, sondern der gewissenhafte Analytiker darf wegen der stets wechselnden Beschaffenheit und Zusammensetzung dieser Farbkörper nach Feststellung der Metalloxyde und Säuren meist nur der Vermutung Raum geben, daß es sich um die und die Erdfarben handle. Aus denselben Gründen kann die chemische Analyse auch nicht darüber entscheiden, ob bei den Erdfarbengemischen absichtliche Zusätze vorliegen, oder ob die Mischung nur aus naturreinen Produkten erzeugt war.

Die Methoden zur Erkennung der Teerfarbstoffe auf der Faser sowohl als auch in Form von Farblacken sind insofern noch sehr lückenhaft, als sie nicht für sämtliche Farbstoffe gleich günstige Ergebnisse liefern, denn infolge der noch unvollkommenen Durcharbeitung des analytischen Verhaltens der Teerfarbstoffe in Substanz, noch mehr aber der aus ihnen hergestellten Farblacke, sind einfache charakteristische Reaktionen, welche eine scharfe Unterscheidung der einzelnen Glieder einer Farbstoffgruppe zulassen, noch nicht aufgefunden worden. Die im Bulletin de la Société de Mulhouse, Dezember 1886, und in der „Chemiker-Zeitung" 1887, Nr. 10 und 12, von E. Weingärtner veröffentlichten Methoden lassen zwar die Erkennung der wichtigsten Farbstoffgruppen und deren einzelner Glieder in Substanz zu, versagen aber meist vollständig, wenn es sich darum handelt, dieselben Farbstoffe in ihren Fällungen, also vorwiegend in Form eines wasserunlöslichen Farblackes, festzustellen. Diese Tatsache ist einerseits in dem durch die Fällung teilweise veränderten Charakter der Farbstoffe begründet, anderseits aber auch in dem Umstande, daß durch die meist gleichzeitige Anwesenheit mehrerer Farbstoffe im Farblacke, die für die einzelnen Bestandteile charakteristischen Reaktionen verdeckt und weniger kenntlich werden. Aber selbst wenn der Charakter des Farbstoffes durch das Fällungsmittel nicht so wesentlich beeinflußt würde, daß der analytische Nachweis dadurch gerade als unsicher gelten könnte, so muß doch die Art und Weise, wie die wasserunlöslichen Farblacke bei der Analyse in die lösliche Form überzuführen sind, unbedingt verändernd auf die chemische Natur des Farbstoffes einwirken, und die Gegenwart des Lösungsmittels — konzentrierte Schwefelsäure, Alkalien usw. — müssen deren charakteristische Reaktionen stören oder ganz aufheben. Eine weitere Schwierigkeit liegt auch in der ungemein großen Anzahl von Farbstoffen, welche gegenwärtig in der Farblackfabrikation zur Anwendung kommen, und deren analytisches Verhalten oft sehr ähnlich ist, obgleich sich ihre Lacke nicht nur in der Färbung, sondern auch in anderen hervorragenden Eigenschaften ganz wesentlich unterscheiden können.

Da somit ein systematischer Gang, wie wir ihn z. B. bei der qualitativen Analyse zur Feststellung anorganischer Verbindungen einzuschlagen gewohnt sind, zur Erkennung der Teerfarbstoffe in Farblacken wohl kaum in so zuverlässiger Form gefunden werden wird, so ist der Analytiker hier nur auf gewisse chemische Reaktionen und charakteristische Merkmale, welche sowohl den bekanntesten Teerfarbstoffen, als auch den betreffenden Farblacken selbst eigen sein können, angewiesen, Anhaltspunkte, die zwar, wie schon gesagt, nicht immer mit voller Sicherheit die Gegenwart eines Farbstoffes bestätigen, wohl aber einen ziemlich sicheren Schluß auf die Gruppe, zu welcher der Farbstoff gehört, zulassen.

Glaubt nun der Analytiker infolge des Auftretens bestimmter

Reaktionen einmal diese oder jene Farbstoffgruppe in dem ihm vorliegenden Muster gefunden zu haben, so bleibt ihm nunmehr meist nur noch die Möglichkeit, durch Gegenversuche mit den einzelnen Gliedern der fraglichen Farbstoffgruppe, die Richtigkeit seiner Vermutung zu prüfen.

Die Probefällungen im Laboratorium spielen in der modernen Farbenfabrikation neben der Feststellung der Färbung eines nachzuahmenden Farblackes auch noch eine analytische Rolle insofern, als sie zur Auffindung des Farbstoffes, der dem darzustellenden Farblacke ganz bestimmte Eigenschaften erteilt, führen soll. Diese Arbeit ist unter Umständen eine ungemein schwierige, große Geduld und Ausdauer erfordernde.

Bei der Analyse der Teerfarblacke können im allgemeinen schon gewisse physikalische Eigenschaften oder die Verwendungsweise bestimmte Anhaltspunkte für die Klassifikation des zu suchenden Farbstoffes geben. So läßt sich aus dem Umstande, daß der betreffende Teerfarblack z. B. spritecht ist, im allgemeinen der Schluß ziehen, daß er keine in Alkohol löslichen Teerfarbstoffe enthalten kann, womit gleich von vornherein ganze Gruppen — z. B. die basische, deren Glieder fast ohne Ausnahme von Alkohol leicht aufgenommen werden — zunächst außer Betracht fallen. Ähnlich verhält es sich mit den mehr oder weniger säure- und alkaliechten Teerfarblacken. Auch die charakteristische Färbung des zu untersuchenden Lackes, seine Lichtechtheit, seine Weichheit, die Art und Weise, wie er sich mit dem Spachtel ausstreicht und selbst die spezifische Schwere lassen oft einen ziemlich sicheren Schluß auf seine Zusammensetzung und die farbegebende Grundlage zu. Für den geübteren Analytiker ist es z. B. ein leichtes, auf den ersten Blick einen Alizarinrotlack von einem Eosinlack, einen reinen Viridingrünlack von einem mit Gelb gemischten zu unterscheiden usw., und für Chemiker oder Fachleute, die das ganze Teerfarbengebiet beherrschen, hat es nicht die geringste Schwierigkeit, den oft unbedeutenden Unterschied zwischen den Croceïn- oder Scharlachlacken und den Ponceaulacken beim bloßen Ansehen festzustellen.

Weniger zuverlässig erweist sich allerdings diese nur durch langjährige Übung zu gewinnende Fertigkeit, wenn es sich um die Untersuchung einfacher oder gebrochener Kombinationslacke handelt, die drei und mehr Teerfarbstoffe nebeneinander enthalten können, denn hier muß dann auf alle Fälle eine genauere Analyse mit den uns gegenwärtig zur Verfügung stehenden chemischen Hilfsmitteln vorgenommen werden. Es sind nur einige wenige Reaktionen, welche sich auf sämtliche in der Farblackfabrikation zur Verwendung kommende Teerfarbstoffe ausdehnen lassen und mehr oder weniger sichere Resultate ergeben, nämlich das Verhalten des zu untersuchenden Lackes

a) gegen Alkohol,

b) gegen Säuren, insbesondere konzentrierte Schwefelsäure, bzw. Essigsäure,

c) gegen Ätznatron,

d) gegen die reduzierende Eigenschaft einer Salzsäure-Zinnsalzlösung.

Die nachstehende Tabelle gibt Aufschluß über das Verhalten einer Anzahl der für die Farblackfabrikation am häufigsten in Betracht kommenden Teerfarbstoffe gegen die genannten Reagenzien, doch ist bei der Verwendung der Tabelle zu bemerken, daß die dort angeführten Veränderungen der Färbung einiger Lacke, sowie ihre Löslichkeit in Alkohol durch die Art der Fällung oder das besondere Verhalten der jeweiligen Substrate wesentlich beeinflußt sein können. Als Beispiel möge hier Pigmentscharlach 3 B (Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning) dienen, dessen Farblack mit Chlorbaryum in Alkohol unlöslich ist, während sein Zinnlack erhebliche Mengen von Farbstoff an absoluten Alkohol abgibt.

Des weiteren ist bei Benützung der Tabelle zu berücksichtigen, daß die dort aufgeführten Reaktionen bei Kombinationslacken, welche zwei oder mehrere verschieden gefärbte saure Teerfarbstoffe enthalten, durch deren verschiedenartiges Verhalten verdeckt und daher ungenau werden können. Weniger tritt dieser Nachteil in Erscheinung, wenn es sich um Kombinationslacke aus sauren und basischen Teerfarbstoffen handelt, da die letzteren sich meist vollkommen durch Alkohol ausziehen lassen und der verbleibende saure Lack dann weiter mit Schwefelsäure bzw. Ätznatron behandelt werden kann, so daß die Tabelle bei dieser Art ziemlich zuverlässige Auskunft ergeben dürfte.

Verhalten der wichtigsten Teerfarblacke gegen Reagenzien.

Lack aus:	Alkohol	Essigsäure	Schwefelsäure 66° Bé	Natronlauge 40° Bé	$SnCl_2 + HCl$
Chinolingelb	wenig löslich	zieml. löslich	*bräunlich-orange*	rötlicher (ledergelb)	Entfärbung
Auramin	leicht löslich	leicht löslich	*ockerfarbig*	ockerfarbig	„
Pigmentchlorin	Spuren lösl.	Spuren lösl.	*gelblichrosa*	—	„
Papiergelb	„	leicht löslich	*kirschrot*	rotbraun	braun, dann Entfärbung
Beizengelb	„	mißfarbig	„	„	braun, rasche Entfärbung
Naphtholgelb	zieml. löslich	zieml. löslich	*strohgelb*	bräunlicher	Entfärbung
Metanilgelb	leicht löslich	sehr löslich (braun)	*tiefblau*	wird heller	rot, rasche Entfärbung

Lack aus:	Alkohol	Essigsäure	Schwefelsäure 66° Bé	Natronlauge 40° Bé	$SnCl_2 + HCl$
Astacingelb	wenig löslich	zieml. löslich	*gelblichrosa*	hellgelb; Flüssigkeit grün	ziegelrot
Pigmentchromgelb	zieml. löslich	—	*zitrongelb*	—	ohne Einwirkung
Orange II	„	sehr löslich	*karminrot*	karminrot	rasche Entf.
Echtorange O	„	etwas löslich	*bordeauxrot*	schokoladebraun	„
Brillantorange	„	zieml. löslich	*ponceaurot*	scharlachrot	langs. Entf.
Lackorange	„	„	*bräunlichorange*	—	„
Mandarin	„	„	*karminrot*	bräunlichrot	rasche Entf.
Pigmentorange R	„	etwas löslich	„	tiefbraunrot	—
Autolorange	„	—	*bläulichrot*	rötlicher	—
Permanentorange	„	Spuren	*dkl. karminrot*	rotbraun	langs. Entf.
Brillantponceau	„	sehr löslich	*bräunlichrot*	braunrot	rasche Entf.
Ponceau GRL	„	„	*scharlachrot*	—	langs. Entf.
Ponceau RL	Spuren	etwas löslich	„	—	„
Ponceau 2 RL	„	„	*karminrot*	—	„
Ponceau 3 RL	—	Spuren	„	—	„
Ponceau 5 R	etwas löslich	zieml. löslich	*bläulichviolett*	zerlegt	„
Palatinlackponceau	„	„	*gelblichponceau*	bräunlich bordeauxrot	langs. Entf.
Echtrot AV	sehr löslich	wenig löslich	*blauschwarz*	vollst. Zerlegung	„
Brillantkarmin L	Spuren	Spuren	*karmoisinrot*	teilw. Zerlegung	„
Astacinrot B			*scharlachrot*	ziegelrot	„
Echtponceau	zieml. löslich	zieml. löslich	[illegible]	schwärzlich rotviolett	„
Echtrot BN	Spuren	sehr löslich	*indigoblau*	bräunlicher	„
Heliopurpurin	zieml. löslich	zieml. löslich	*braunrot*	scharlachrot	rasche Entf.
Heliopurpurin 10 BL	„	„	*indigoblau*	himbeerfarbig	langs. Entf.

Lack aus:	Alkohol	Essigsäure	Schwefelsäure 66° Bé	Natronlauge 40° Bé	$SnCl_2$ + HCl
Brillantcroceïn	zieml. löslich	zieml. löslich	*karmoisinrot*	rotbraun	langs. Entf.
Amarant B	Spuren	„	*indigoblau*	bläulich-violett	rasche Entf.
Pigmentscharlach 3 B	„	Spuren	*bräunlich-scharlachrot*	vollst. Zerl.	langs. Entf.
Scharlach GRL	zieml. löslich	zieml. löslich	*ponceaurot*	bräunlicher	„
Pigmentrot G i. Tg.	„	—	*kirschrot*	„	—
Pigmentrot B i. Tg.	„	Spuren	„	„	langs. Entf.
Lackrot P i. Tg.	„	zieml. löslich	*rotviolett*	blauschwarz	„
Br'Lackrot R i. Tg.	„	Spuren	*gelblich-karminrot*	—	„
Litholrot R i. Tg.	„	—	*rotviolett*	—	„
Pigmentpurpur A i. Tg.	zieml. löslich	—	*karmoisinrot*	—	—
Permanentrot 6 B i. Tg.	„	sehr löslich	„	—	sehr langs. Entfärbung
Helio-Echtrot G i. Tg.	etwas löslich	zieml. löslich	*Berlinerblau ähnlich*	—	langs. Entf.
Autolrot BGH i. Tg.	wie Pigmentrot G				
Autolrot RLP i. Tg.	zieml. löslich	—	*bläulich-violett*		—
Autolrot BL i. Tg.	wie Pigmentrot B				
Pigmentbordeaux i. Tg.	zieml. löslich	—	*rötlich-indigoblau*	—	—
Eosin gelblich	zieml. löslich (grünl. Fluoreszenz)	zieml. löslich (goldgelb)	*hellzitrongelb*	langsam brauner	gelbl.-orange
Eosin bläulich	zieml. löslich (grünl. Fluoreszenz)	sehr löslich (goldgelb)	*goldgelb*	langsam tiefrotbraun	„
Erythrosin	Spuren (grünl. Fluoreszenz)	wenig löslich	„	langsam dkl. rotbraun	„
Phloxin	löslich (starke Fluoreszenz)	meist Entfärbung	*bräunlichgelb*	langsam tief dunkelblau	blaßrosa

Lack aus:	Alkohol	Essigsäure	Schwefelsäure 66° Bé	Natronlauge 40° Bé	$SnCl_2 + HCl$
Rose bengale	wenig lösl.	meist Entfärbung	*bräunlich-orange*	langsam rotviolett	—
Safranin	zieml. löslich	zieml. löslich	*bläulichgrün*	brauner	langs. Entf.
Neufuchsin O	sehr löslich	sehr löslich	*bräunlichgelb*	—	schwarz
Rubin B	„	„	*gelbbraun*	langsam rotbraun	rötlichgrau
Pulverfuchsin AB	„	„	„	brauner	rotbraun
Methylviolett	„	„	*goldgelb*	tabakbraun	grünlich-schwarz
Methylen-violett	„	„	*bläulichgrün*	rotbraun	rötlicher
Formylviolett	zieml. löslich	zieml. löslich	*gelbbraun*	langs. rötlich-grau	langs. Entf.
Säureviolett	etwas löslich	„	*braunrot*	lebhafter	„
Lackviolett R (Berlin)	—	—	*karminrot*	karminrot	„
Helio-Violett RL	—	zieml. löslich	*grünlichblau*	bordeauxrot	langs. blaß-rosa
Lackblau CB	etwas löslich	„	*grünlichgelb*	Entfärbung	gelbgrün
Baumwollblau	—	„	*rotbraun*	rotbraun	—
Opalblau	zieml. löslich	„	„	„	—
Dianilblau	—	etwas löslich	*grünlichblau*	dkl. violett	langs. Entf.
Reinblau O	—	zieml. löslich	*rotbraun*	ziegelrot	—
Alkaliblau	zieml. löslich	„	„	rotbraun	—
Patentblau	„	„	*Entfärbung*	rotviolett	grünlichblau
Wollblau	sehr löslich	sehr löslich	*gelblichbraun*	Entfärbung	langs. Entf.
Helio-Echt-blau	Spuren	etwas löslich	*schwefelgelb*	dkl. rötlich-blau	Entfärbung
Viktoriablau B	„	„	*braunrot*	dkl. braun	—
Viktoria-Rein-blau	„	„	*bräunlich-orange*	hellbraun	grünlich
Methylenblau	zieml. löslich	sehr löslich	*gelblichgrün*	grünlich-schwarz	langs. Entf.
Säuregrün	—	zieml. löslich	*bräunlich-orange*	bräunlicher	
Blaugrün S	Spuren	„	*bräunlich-orange*	bläulicher	wenig Einwirkung

Lack aus:	Alkohol	Essigsäure	Schwefelsäure 66° Bé	Natronlauge 40° Bé	$SnCl_2 + HCl$
Naphtholgrün	—	sehr löslich	*bräunlich-orange*	vollst. Zerlegung	lang. Entf.
Brillantgrün	sehr löslich	„	*zitrongelb*	Entfärbung	„
Malachitgrün	„	„	*goldgelb*	„	—
Neptungrün G	Spuren	zieml. löslich	*bräunlichgelb*	schmutzig bläulichgrün	—
Guineagrün	zieml. löslich	„	*gelblichgrün*	—	—

Die Analyse des Farblackes wird nun, soweit es sich um die Auffindung des Farbstoffes handelt, an der Hand der vorstehenden Tabellen in folgender Weise vorgenommen:

1. Behandlung mit Alkohol und Essigsäure.

Man übergießt einen Teil des fraglichen Lackes in einem Reagenzgläschen mit absolutem Alkohol und erwärmt das Gemisch längere Zeit gelinde. Entsteht eine gefärbte Lösung, so trennt man diese durch Filtration von dem Ungelösten und beobachtet die klare Flüssigkeit sowohl bei durchscheinendem als bei auffallendem Lichte. Je nach der Färbung der alkoholischen Lösung und deren stärkerer oder schwächerer Farbtiefe, oder je nachdem die Flüssigkeit, besonders bei auffallendem Lichte, eine grünliche, bläuliche oder rötliche Fluoreszenz aufweist, läßt sich daraus ein vorläufiger Schluß auf die Natur des betreffenden Farbstoffes ziehen. Man wiederholt die Extraktion des Farbstoffes mit Alkohol so lange, als der letztere noch gefärbt erscheint, vereinigt die Auszüge und sucht durch vorsichtiges Verdampfen des Alkohols den Farbstoff rein zu erhalten, den man mit Wasser aufnehmen und weiter untersuchen kann. In manchen Fällen empfiehlt es sich auch, die alkoholische Lösung mit der Hälfte ihres Volumens destillierten Wassers zu verdünnen und das Gemisch bis zur vollständigen Verjagung des Alkohols zu erwärmen, wodurch entweder die wässerige Lösung des Farbstoffes direkt oder, wenn letzterer in Wasser unlöslich ist, der Farbstoff in Substanz erhalten werden kann.

2. Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure 66° Bé.

Wenn die Extraktion mit Alkohol einen mehr oder minder vollständig ungefärbten Rückstand ergeben hat, so wird dieser nach dem üblichen systematischen Analysengange auf seine Zusammensetzung geprüft.

Der mit Alkohol ausgezogene, noch gefärbte Rückstand oder — wenn sich die Gegenwart eines in Alkohol löslichen Farbstoffes nicht

feststellen ließ — der reine Farblack wird in einem Probierröhrchen mit konzentrierter Schwefelsäure, eventuell auch in der Wärme, so lange digeriert, bis eine vollkommene Zerlegung des Lackes stattgefunden hat. Bei dieser Behandlung erfolgt neben entsprechender Veränderung des Farbstoffes auch meist eine vollständige Zersetzung einiger Substrate, wie Tonerdehydrat, Stärke usw., oder es geht ein Teil des gegenwärtigen Blanc fixe oder Schwerspates, die bekanntlich von konzentrierter Schwefelsäure aufgenommen werden, in Lösung. Die Veränderung des im Farblack vorhandenen Farbstoffes von rot oder orange in karminrot, bordeauxrot, himbeer-, pariserblau-, indigoblaufarbig, grün oder gelb, oder aber von blau in rot, orange, gelb, grau oder schwarz, oder endlich von grün in gelb, orange, braun usw. ergibt ziemlich sichere Anhaltspunkte über die Natur des Farbstoffes, mit dem man es zu tun hat.

Nach genauer Feststellung der jeweiligen Veränderung des Lackes bzw. der Tönung des Farbstoffes gießt man die schwefelsaure Lösung in ein Becherglas, welches eine größere Menge destillierten Wassers enthält und beobachtet nun, ob der Farbstoff durch die Verdünnung der Schwefelsäure mit Wasser:

a) sofort wieder in seine ursprüngliche Färbung übergeht,

b) ob die Färbung ganz oder nur teilweise verschwindet,

c) ob nach längerem Stehen der Flüssigkeit die ursprüngliche Färbung oder eine andere eintritt,

d) ob die Wiederkehr der ursprünglichen Färbung (bei a und c) direkt oder durch verschiedene vorhergehende Farbenabstufungen erfolgt.

Alle die genannten Erscheinungen können vereinzelt den verschiedenen Farbstoffgruppen oder ihren einzelnen Gliedern zukommen, und lassen im Verein mit den vorher beschriebenen Reaktionen mitunter einen ganz bestimmten Schluß auf die Eigenart des zu suchenden Farbstoffes zu, so daß auch die Auffindung seiner Handelsbezeichnung weiter keine Schwierigkeit bietet.

Für manche vorwiegend basische Farbstoffe ist noch folgende Reaktion, die zuweilen auch mit den entsprechenden Farblacken gelingt, von Wichtigkeit. Sie besteht in der Fähigkeit mancher Teerfarbstoffe, nach ihrer Zerlegung mit Schwefelsäure und Neutralisation der letzteren mit Alkali, in Äther entweder in die ursprüngliche Färbung oder in eine andere, und deshalb um so mehr charakteristische, überzugehen. Die Reaktion tritt am deutlichsten in Erscheinung, wenn man die durch Digerieren des Lackes mit konzentrierter Schwefelsäure erhaltene Flüssigkeit vorsichtig mit Ätznatron neutralisiert, das Gemisch abkühlt und mit einem größeren Zusatze von Äther längere Zeit durchschüttelt. Nach einigem Stehen tritt der Äther in Form einer charakteristisch gefärbten Zone an die Oberfläche der Flüssigkeitssäule. Es ist zu empfehlen, diese Operation stets neben den vorher beschriebenen mit dem fraglichen Farblacke vorzunehmen, da sich auf diese Weise Fuchsine von Safraninen und

einige basisch violette und grüne Farbstoffe ganz sicher von ähnlich gefärbten sauren Farbstoffen unterscheiden lassen.

3. Behandlung mit Ätznatron.

Eine weitere Probe des zu untersuchenden Farblackes behandelt man mit 40grädiger Natronlauge, die in dieser Stärke selten den Farblack vollständig zerlegt, wohl aber — und das ist gerade von Wichtigkeit — seine Färbung in mitunter sehr charakteristischer Weise verändert. So geht z. B. Lackrot P (Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M.) mit Natronlauge von 40° Bé behandelt, nach einiger Zeit aus seiner scharlachroten Färbung in eine tief schwarzblaue über, ein Verhalten, das diesen Farbstoff in allen seinen Mischungs- bzw. Fällungsarten ohne weiteres irrtumsfrei anzeigt. Die Wirkung der verdünnten Natronlauge auf Farblacke ist dagegen meist eine ganz andere, vielfach geht dabei der Farbstoff in Lösung, während die Substrate teilweise oder völlig zerlegt werden. Die dadurch hervorgerufenen Erscheinungen sind aus diesem Grunde weniger scharf und können im allgemeinen zur Erkennung der Farbstoffe nicht viel beitragen.

Viele Teerfarblacke mischen sich im feingepulverten Zustande nur schwierig mit konzentrierter Natronlauge, weshalb es sich empfiehlt, das Farbpulver vor dem Versetzen mit der Lauge etwas anzufeuchten. Nach kräftigem Durchschütteln der Mischung findet dann eine gleichmäßige Vereinigung mit der Lauge ohne Schwierigkeit statt.

4. Behandlung mit Zinnsalzlösung und Salzsäure.

Die Wirkung der Zinnsalzlösung (95 g kristallisiertes Zinnsalz + 15—20 g Salzsäure von 23° Bé in 500 ccm Wasser) äußert sich mit wenigen Ausnahmen in einer vollständigen Entfärbung des Teerfarblackes, die in manchen Fällen erst nach ebensoviel Wochen, als bei anderen nach Stunden oder Minuten, eintreten kann. Diese so sehr verschiedenen Entfärbungszeiten sind natürlich von einer ganzen Reihe von Umständen abhängig. In erster Linie ist die zur Anwendung kommende Gewichtsmenge des Farblackes und das Volumen der Zinnsalzlösung von Bedeutung, dann der Prozentgehalt des Lackes an Farbstoff, die Temperatur, die Form des Farblackes, sein spezifisches Gewicht usw. Um daher einen sicheren Maßstab zur Beobachtung der Entfärbungserscheinungen zu erhalten, ist zu empfehlen, die Prüfung stets mit der gleichen Menge feingepulverter Farbe (0,25 g) und 5 ccm obiger Zinnsalzlösung vorzunehmen. Die Mischung bewerkstelligt man am besten in einem Reagenzgläschen, das man an einem vor direktem Sonnenlichte geschützten Ort aufbewahrt. Ein öfteres Durchschütteln der Mischung ist dabei um so mehr geboten, als manche Farblacke sich so fest zu Boden setzen, daß die gleichmäßige Einwirkung der Zinnsalzlösung dadurch gestört wird.

Verhalten der wichtigsten vegetabilischen und Tonerdesalze, Chlor

Name	Löslichkeit in Wasser	Salz- oder Schwefelsäure	Alkalien
Blauholz-Extrakt	braunrote Lösung	rote Lösung bzw. Fällung	rötlichviolett
Catechu	gelbbraune Lösung	wird heller oder gelbliche F.	bräunlichorange bis rotbraun
Chlorophyll	—	—	—
Cochenille	gelblichrote Lösung	rot	purpurrot bis violett
Curcuma	kaum löslich	rotbraun	rotbraun
Fisetholz-Extrakt	rötlichgelbe Lösung	wird heller	wenig rötlicher
Gelbholz-Extrakt	gelbe Lösung	wird heller, gelbe Fällung	rötlichgelb
Gelb- oder Kreuzbeeren-Extrakt	bräunlichgelbe Lösung	gelbbraune, flockige Fällung	orange
Gummigutt	gelbliche Emulsion	gelbe Fällung	rot
Indigo	—	—	—
Indigokarmin	blaue Lösung	—	grünlichblau
Indischgelb (Purée)	—	wird heller, Gasentwicklung	dunkelt nach
Karmin	—	wird gelb, rein löslich	Ammoniak: violette Lösung
Krapp	wenig löslich, dann schwach rot	wird gelblicher	bläulichrot
Lac-dye	—	gelbe Lösung	rotviolette Lösung
Lackmus	blauviolette Lösung	rot	blau
Lo-kao (Chin. Grün)		rot	—
Orlean		hellgelbe Lösung	orange Lösung
Orseille (Extrakt)	gelbe Lösung	Entfärbung	gelbrot
Persio (roter Indigo)	rotviolette Lösung	rot	violett
Purpur (französ.)	—	wird heller	violett
Quercitron-Extrakt	gelbe Lösung	gelbbraune Fällung	wird heller
Rotholz-Extrakt	gelborange Lösung	gelbrot	karmoisinrot
Sandelholz	wenig löslich	—	violett
Safflor-Karmin		gelbbraune Fällung	gelb
Wau	grünlichgelbe L.	wird dunkler	goldgelb

animalen Farbstoffe gegen Säuren, Alkalien, und Alkohol.

Tonerdesalze (Alaun, Tonerdesulfat, bzw. Tonerdehydrat)	Chlorkalklösung	Alkohol
bläulich violette Fällung	rotbrauner Niederschlag	ohne Einwirkung.
—	braun oder farblos oder gelbbraune Fällung	—
grüne Fällung	Entfärbung	grüne Lösung.
$Al_2(OH)_3$ = karmoisinrot	Entfärbung	ohne Einwirkung.
—	—	orangerote Lösung mit grünlicher Fluoreszenz.
$Al_2(OH)_3$ = orangerot	braune F., erwärmt farblos	ohne Einwirkung.
$Al_2(OH)_3$ = gelb	bräunlichgelb, dann farblos	—
$Al_2(OH)_3$ = bräunlichgelb	dunkel rotgelb, farblos und graue Fällung	—
$Al_2(OH)_6$ = rötlichgelb	wird entfärbt	rote Lösung.
—	Bräunung	kochend: blaue Lösung, die bald farblos wird.
—	wird entfärbt	—
	wird langsam entfärbt	—
—	wird langsam entfärbt	—
rötlichgelbe L. oder F.	wird langsam entfärbt	—
—	wird entfärbt	—
rote Fällung	erst heller, dann farblos	—
—	Entfärbung	—
orange Fällung	rasch entfärbt	hellgelbe Lösung.
wird bald entfärbt	sofortige Entfärbung	bläulichrote Lösung.
rot	langsame Entfärbung	—
—	Entfärbung	—
gelbe Fällung	Entfärbung	—
rote Lösung	gelb oder orange	blaßgelbe Lösung.
rote Fällung	Entfärbung	blutrote Lösung.
—	Entfärbung	rote Lösung.
—	—	—

Wie schon früher bemerkt, wird es nach den vorstehenden Methoden, außer bei ganz einfachen Farblacken, nur selten gelingen, sämtliche Farbstoffe eines Kombinationslackes mit voller Sicherheit nachzuweisen, viel häufiger wird man nur imstande sein, davon denjenigen zu ermitteln, der zur Herstellung des Grundlackes dient, während die zur Abtönung verwendeten — deren Kenntnis ja wesentlich für die genaue Nachahmung des Farblackes ist — besonders, wenn deren mehrere benützt wurden, sich kaum vollzählig verraten. Aber selbst, wenn dies möglich wäre, so können im Betriebe auch noch andere Umstände mitwirken, die eine sehr genaue Untersuchung des Musterlackes erschweren oder oft ganz ausschließen. Hierzu muß in erster Linie die leidige Gewohnheit der Kundschaft gerechnet werden, bei Aufträgen oder Anfragen ganz unzureichende Mengen der gewünschten Ware, wie z. B. in Form von oft winzigen Aufstrichen mit Leim, Firnis oder Lack, gedruckten Mustern usw. zur Nachahmung einzusenden. Um auch hier den Wünschen der Kundschaft gerecht zu werden, muß sich der Fabrikant neben der Analyse noch besonderer Mittel bedienen, die in einfachster und praktischster Weise in einer Anzahl Standmuster bestehen, mit welchen die herzustellende Farbe, sowohl dem Aussehen, als auch ihren übrigen Eigenschaften nach, wie Lichtbeständigkeit, Lackierfähigkeit, Deckkraft, Weichheit des „Kornes", Alkali- und Säureechtheit, Beständigkeit bei höherer Temperatur usw. zu vergleichen ist.

Die Standmuster spielen aber auch für die Kontrolle einer vorgenommenen Analyse insofern eine sehr wichtige Rolle, als sie ein zuverlässiges Hilfsmittel abgeben können, um mit ihnen jene charakteristischen Reaktionen zu wiederholen, welche die Anwesenheit eines oder mehrerer bestimmter Teerfarbstoffe in dem untersuchten Musterlacke anzudeuten schienen. Die Zusammenstellung eines vollkommenen Systems solcher „Typen" geschieht in der Weise, daß man nach den betreffenden Verfahren 10- oder 20prozentige Fällungen der in der Farblackfabrikation am häufigsten verwendeten Teerfarbstoffe auf ein weißes Substrat — am besten eignet sich hierzu Schwerspat —, nach Nummern geordnet, vorrätig hält. Glaubt nun der Analytiker in einem vorliegenden Musterlacke bestimmte Farbstoffe gefunden zu haben, so mischt er sich aus den Standmustern die mit diesen Stoffen hergestellten Typen — natürlich vorerst ohne Rücksicht auf die Färbung — zusammen und wiederholt mit der Mischung dieselben Reaktionen, die bei der Analyse des Musters vorgenommen wurden, die, wenn sie stimmen, die gezogenen Schlüsse bestätigen.

Hat man die Farbstoffe festgestellt, so wird im allgemeinen die Untersuchung der Zusammensetzung der Substrate keine besonderen Schwierigkeiten machen. Die Analyse der Substrate kann neben der der Farbstoffe hergehen, indem man, wenn ein trockenes oder angeriebenes Farbenmuster vorliegt, dieses verascht. Man wird in den

meisten Fällen einen weißen Glührückstand erhalten, der beim Behandeln mit Salzsäure durch seine Lösungsfähigkeit bereits mancherlei Schlüsse auf seine Zusammensetzung zuläßt. Der lösliche und der unlösliche Anteil werden dann dem systematischen Analysengange unterworfen. Bei Zusammenstellung des Analysenresultates wird man dann zu beachten haben, daß die einzelnen Bestandteile des Substrates nicht als fertige Verbindungen in den Farblack eingebracht zu sein brauchen, sondern daß sie oft erst sekundär durch Umsetzung entstanden sind, z. B. Baryumsulfat durch Fällung des Farbstoffes mit Chlorbaryum in einer schwefelsaure Tonerde enthaltenden Lösung. Die Erfahrung bietet hier die Fähigkeit zu entsprechenden Kombinationen.

Einmal so weit, kann nunmehr an den zweiten Teil der Arbeit, an die Nachahmung des Musters, herangetreten werden, wobei man sich in erster Linie mit der vorteilhaftesten Vereinigung der für die verschiedenen in Betracht kommenden Farbstoffe geltenden Fällungsverfahren zu beschäftigen haben wird, um dann nach Erzielung befriedigender Resultate durch geeignete Verschiebungen der Farbstoffmengen und ihrer Fällungsmittel zur Feststellung der verlangten Färbung und ihrer Tiefe überzugehen.

Bei der Ausführung dieser Probeversuche sind dieselben Regeln zu beobachten, wie sie schon S. 22 eingehender beschrieben wurden.

Näheres über die Untersuchung der Körperfarben s. „Erkennung und Unterscheidung der Maler- und Anstreichfarben“ von Ludwig Lettenmayer, Stuttgart, Verlag „Der Maler“, J. F. Steinkopf. Über die Analyse von Farblacken und Farbgemischen s. Dr. Hans Wagner, Farben-Ztg. 1918 19, S. 1550. Eibner. Über technische Prüfungsmethoden von Malerfarben. Union, Berlin.

Bestimmung der Teerfarbstoffe in Farblacken von Georg Zerr, Verlag Union Deutsche Verlagsgesellschaft, Berlin.

In Jennisons Werk: Die Herstellung von Farblacken aus künstlichen Farbstoffen. (Verlag Union Deutsche Verlagsgesellschaft, Berlin) findet der Farbenfabrikant besonders in den Farbentafeln wertvolle Unterstützung bei Fabrikation und Analyse.

Zur Bestimmung des Färbewertes, der Ausgiebigkeit einer Farbe, bedient man sich der Kolorimeter, die in verschiedenen Konstruktionen (Dubosq, Lovibond, Salleron, Müller, Stammer, Collardeau, Mills, Houton u. a.) bekannt sind. Sie dienen auch zur quantitativen Bestimmung des Farbstoffes gefärbter Lösungen. Das Verfahren besteht im Vergleich der Färbung der zu untersuchenden Lösung mit einer Normallösung oder mit der eines Glases von bekannter Farbwirkung. Farbpulver können direkt mit Normaldrucken verglichen werden. C. H. Wolf hat für die Wertbestimmung der Teerfarbstoffe ein besonderes Kolorimeter konstruiert.

Kallab hat sich durch D.R.P. Nr. 193814 ein Verfahren schützen lassen zur Bestimmung des Wertes einer gegebenen oder zu erzeugenden Farbe mit Hilfe dreier gegeneinander verstellbarer, mit den Grundfarben Rot, Gelb, Blau in stufenweiser Abtönung versehener durchsichtiger Platten. Das Verfahren besteht darin, daß jede der drei durchsichtigen Platten mit mehreren, in ziffernmäßig festgestellter Abstufung in den Grundfarben verlaufenden Streifen in verschiedenen Abmessungen und Entfernungen derart versehen ist, daß bei dem Übereinanderlegen der drei Platten die farbigen Streifen sich teilweise überdecken, teilweise jedoch die Grundfarben zeigen, wodurch neben den Grundfarben auch die sekundären Farben des Spektrums, ebenso die tertiären Mischfarben in stufenförmiger Abtönung erscheinen, deren Zusammensetzung sich aus den dem gleichen Abschnitt zugehörigen Grundfarben ohne weiteres ergibt, so daß durch Vergleichung der zu bestimmenden Farbe mit der ihr am ähnlichsten erscheinenden deren Zusammensetzung festgestellt werden kann. Dem gleichen Zwecke dienen in ähnlicher Weise der Apparat von Löwe und Klemperer und der Farbenkompaß von Tonner.

Vierter Abschnitt.

Über die Nomenklatur der Farben.

Es erscheint angebracht, einige Worte über die Benennung der Farben zu sagen, wenn auch in dieser Beziehung leider nicht von einem systematischen Vorgehen nach bestimmten Gesichtspunkten gesprochen werden kann. Es herrscht im Gegenteil in der Namenerteilung die vollkommenste Willkür, und nicht nur die Fabrikanten, sondern auch die Händler und Zwischenhändler glauben berechtigt zu sein, irgendeiner Farbe, die sie herstellen, oder auch nur aus anderen, die sie selbst gekauft haben, zusammenmischten, oder mit der sie überhaupt nichts weiter vorgenommen haben, als daß sie deren Verkauf vermittelten, eine beliebige Benennung beizulegen, sei es auch nur deshalb, um damit ein vielleicht schon längst unter anderem Namen bekanntes Farbprodukt bei der Kundschaft als Neuheit anpreisen und leichter verkaufen zu können. Durch den bedauerlichen Mangel an Fachkenntnissen, wie er in den Kreisen der künstlerischen und handwerksmäßigen Farbenverbraucher besteht, wird ein solches Gebaren natürlich geradezu unterstützt, und es kann nur mit Genugtuung die Bewegung begrüßt werden, welche in jüngster Zeit auf eine mehr fachtechnische Ausbildung in der Kenntnis der Farben und Malmittel bei den Malern und sonstigen Farbenverbrauchern aller Art hinarbeitet.

Wenn diese Bewegung sich dahin erweitert hat, daß die Forderung nach einem „Deutschen Farbenbuche" erhoben und die Durchführung dieser Forderung in die Wege geleitet worden ist, so soll gern anerkannt werden, daß es von größter Bedeutung sein würde, ein Kompendium der praktischen Farbenlehre zu besitzen, welches für alle farbenverbrauchenden Künste und Gewerbe, für Fabrikanten und Händler, und damit auch für Gerichte und Behörden, maßgeblich sein könnte. In einem solchen Buche müßten Eigenschaften, Zusammensetzung, Benennung, technischer und Handelswert der Farben in zweifelsfreier Form niedergelegt werden, und es ist nur zu begreiflich, daß bei widerstrebenden Anschauungen und Interessen die Abfassung eines so bedeutsamen Buches auf die mannigfachsten Schwierigkeiten stößt.

Wenn auch nicht behauptet werden soll, daß das Unwesen in der Farbenbenennung nur unreellen Absichten entsprungen ist, so kann doch anderseits auch nicht in Abrede gestellt werden, daß die be-

stehenden Verhältnisse geeignet sind, die Unreellität im Farbenhandel zu fördern, und daß sie ihr tatsächlich Tor und Tür geöffnet haben. In der Tat herrschen wohl auf keinem Gebiete, besonders im Kleinhandel, heute bezüglich der Warenbezeichnung so unsichere Verhältnisse, wie im Farbengeschäft.

Wie erwähnt, nimmt jeder, dem es ersprießlich erscheint, das Recht für sich in Anspruch, irgendeiner Farbe einen beliebigen Namen beizulegen, dabei wird nicht einmal vor schon bestehenden Benennungen halt gemacht, und so kommt es denn, daß eine Farbe oft unter mehreren, ja einem Dutzend verschiedener Bezeichnungen im Handel angetroffen wird, und anderseits wieder eine Bezeichnung auf eine Reihe verschiedener Farben Anwendung findet.

So hat z. B. das Bleiweiß (basisch-kohlensaures Blei) noch folgende Bezeichnungen: Kremserweiß, Kremnitz-Weiß, Holländerweiß, Venezianerweiß, Schieferweiß, Berlinerweiß, Silberweiß usw. Anderseits aber sind z. B. unter der Bezeichnung Indischgelb dreierlei ganz verschiedene Farben im Handel. Das eigentliche echte Indischgelb ist ein Farbstoff, der ein Produkt des tierischen Stoffwechsels ist und in Indien gewonnen wird. Ein anderes Indischgelb ist ein Farblack, aus einem Teerfarbstoff hergestellt, und endlich kommt auch noch eine Kobaltfarbe (Kaliumkobaltnitrit) unter dieser Bezeichnung vor.

Aus dem hier Gesagten geht also klar hervor, daß beim Einkauf von Farben mit der einfachen Angabe der Benennung in sehr vielen Fällen nicht in genügender Weise das, was man wünscht und braucht, gekennzeichnet ist, denn es ist selbstverständlich, daß die verschiedenartigen Farben, welche unter gleichen Namen gehandelt werden, nicht die gleichen Eigenschaften bezüglich ihres chemischen und physikalischen Verhaltens besitzen. In allen Fällen also, wo eine bestimmte Ware mit ganz bestimmten Eigenschaften gewünscht wird, muß man daher, um sicher das richtige zu erhalten, ganz genau feststellen, welche Eigenschaften man von der betreffenden Farbe verlangt. Wenn wir von der großen Menge der Phantasienamen absehen: Viktoriagrün, Neublau, Patentrot, Marsgelb, Kaisergrün, Königsblau, Coeruleum, Englischrot usw., so bezeichnet man die Farben wohl nach ihrem Entdecker oder Erfinder: Scheelesches Grün, Perkins Violett; nach dem Orte ihrer ersten oder hauptsächlichsten Darstellung: Berlinerblau, Kremserweiß; nach dem Orte ihrer natürlichen Gewinnung: Terra di Siena; nach ihren Bestandteilen: Chromgelb, Bleiweiß; nach der Ähnlichkeit, die sie mit in der Natur vorkommenden Färbungen aufweisen: Türkisblau, Himmelblau; nach der Art ihrer Verwendung: Signalrot; nach dem zu ihrer Gewinnung verwendeten Rohmaterial: Bleiweiß, Eisenrot, Rebenschwarz, Elfenbeinschwarz usw., aber in allen diesen Fällen ist niemals eine Sicherheit dafür geboten, daß man in allen Fabriken und Handlungen immer unter gleichen Namen auch das gleiche Produkt

erhält. Für die verhältnismäßig junge Industrie der Teerfarbstoffe und der aus ihnen hergestellten Lacke liegen die Verhältnisse insofern etwas günstiger, als hier sehr oft die sich aus der chemischen Zusammensetzung oder Ableitung ergebenden wissenschaftlichen Bezeichnungen ganz oder gekürzt für die betreffenden Farbstoffe eingeführt werden, oder wenn man Phantasienamen der bequemen Kürze wegen anwendet (Eosin, Litholrot usw.), es sich dann meistens um patentierte Waren handelt, deren Bezeichnung eben schon durch das Patent geschützt ist. Die idealste Bezeichnungsweise wäre ja allerdings in allen Fällen die nach der chemischen Zusammensetzung der Farben, aber sie erscheint jedenfalls für die organischen Farbstoffe durchaus unverwendbar, deren verwickelte Zusammensetzung oft nur durch zeilenlange chemische Formeln, und dementsprechend durch lange, vielfach zusammengesetzte, wissenschaftliche Bezeichnungen ausgedrückt werden kann, Bezeichnungen, die der Laie nicht nur nicht versteht, sondern deren Aussprache ihm schon unüberwindliche Schwierigkeiten bereiten würde.

Im geschäftlichen Verkehr — besonders im Kleinhandel — kann man sich also in keinem Falle darauf verlassen, daß man unter einer bestimmten Bezeichnung auch überall die gleiche bestimmte Farbe erhält. Wer sicher gehen will, möge vielmehr beim Einkauf genau diejenigen Eigenschaften festlegen, welche er von der von ihm gewünschten Farbe verlangen muß; jeder reelle und sachverständige Händler wird dann in der Lage sein, das richtige zu bieten.

Auch die Ostwaldsche Farbenlehre hat nach dieser Richtung hin für den praktischen Gebrauch noch keine Besserung der Lage gebracht. Wenn sie auch Normen und einfache, klare Grundsätze bietet, welche eine zweifelsfreie Bezeichnung einer ganz bestimmten Farbe ermöglichen, so ist hierbei der Begriff Farbe doch immer nur im optisch-physikalischen Sinne zu verstehen und läßt alle sonstigen, für die technische Verwendung wichtigen Eigenschaften unberücksichtigt.

Die Verwendung der Farben[1].

Einige allgemeine Betrachtungen über die Eigenschaften der Farbmaterialien seien hier eingeschaltet.

Die Bezeichnungen der Reinheit sind nicht völlig geklärt, da der Begriff „chemisch rein" im Handelsverkehr nicht feststeht und nicht immer, wie es sein sollte, im chemisch-wissenschaftlichen Sinne aufgefaßt wird. „Chemisch reine" Farbmaterialien kommen im praktischen Verkehr überhaupt nicht vor und sind auch durchaus nicht notwendig, es kann sich immer nur um technisch reine Produkte

[1] Krais. Über Verwendungsmöglichkeiten, Materialbegriffe und Echtheitseigenschaften der insbesondere aus Teerfarbstoffen hergestellten Pigmente. Ztschr. f. angew. Chemie 1917.

handeln. Das in der Vorbereitung begriffene Deutsche Farbenbuch wird hoffentlich nach dieser Richtung Klarheit schaffen. Rein sind die Farben, welche nur diejenigen Stoffe enthalten, welche integrierende Bestandteile ihrer normalen Zusammensetzung sind. Bestandteile, welche nicht den Zweck der Abstimmung haben, sondern zugegeben wurden, um das Produkt zu verbilligen, zu beschweren, bewirken, daß die betreffende Farbe nicht mehr als reine Ware gelten kann.

Von großer Wichtigkeit ist die Lichtbeständigkeit der Farben, d. h. die Eigenschaft ihre Tönung auch dann beizubehalten, wenn sie längere Zeit dem Sonnenlicht oder auch dem elektrischen Bogenlicht ausgesetzt bleiben. Es sind, wie bekannt, die ultravioletten, aktinischen Strahlen, welche durch chemische Wirkung ein Ausbleichen oder auch Nachdunkeln der Farben bewirken können. Im allgemeinen sind die anorganischen Farbprodukte diesen Lichtwirkungen gegenüber widerstandsfähiger als die organischen, doch sind in den letzten Jahren eine ganze Reihe organischer Farbprodukte hergestellt worden, die, besonders in Form von Farblacken, an Lichtbeständigkeit den anorganischen nicht nur nahekommen, sondern viele von ihnen sogar übertreffen. Insbesondere kommen hier die Alizarin- und die unlöslichen Azofarbstoffe in Betracht.

Die Art, in der das Licht wirkt, ist noch nicht genügend aufgeklärt; es dürften Oxydations- als auch Reduktionserscheinungen stattfinden, was in einzelnen Fällen erkannt werden konnte. Beim Braunwerden des Zinnobers dürfte es sich um eine Art Allotropie handeln. In anderen Fällen, z. B. beim Berlinerblau, findet ein Ausbleichen nach Grün im Lichte statt, im Dunkeln regeneriert sich die Farbe zu ihrer ursprünglichen Tönung.

Die Luftbeständigkeit der Farben geht gewissermaßen in die Lichtbeständigkeit über und bedeutet die Widerstandsfähigkeit gegenüber der in der Luft enthaltenen Feuchtigkeit und gasförmigen Körpern: Ammoniak, salpetrige Säure, Chlor, Schwefelverbindungen usw., welche zum Teil auch im Schnee und Regen vorhanden sind.

Die Lack- und Ölechtheit ist für solche Farben wichtig, die nach der Verarbeitung mit einem spirituösen Lack (Spritechtheit) überzogen werden sollen, oder neben- und übereinander vermalt werden. Es darf in beiden Fällen kein Auslaufen des Farbtones, was bei Löslichkeit des betreffenden Farbmaterials in Spiritus oder in Öl geschieht, stattfinden. Diese Eigenschaft, sowie auch die der Wasserlöslichkeit kommt bei anorganischen Produkten nie, bei organischen zuweilen in mehr oder minder hohem Grade vor. Wasserlösliche Farben sind natürlich für die Zwecke der Fresko-, Leim-, Kasein-, Guache- usw.-malerei und für manche graphische Zwecke nicht verwendbar, sie können deswegen aber sehr wohl der Ölmalerei dienen, und umgekehrt sind öllösliche, nicht spritechte Farben unter Umständen gute Wasserfarben.

Während die Säurebeständigkeit für die Farben im allgemeinen von nebensächlicher Bedeutung ist, und nur da in Betracht kommt, wo etwa Außenanstriche von Gebäuden oder Gebrauchsgegenständen einer Atmosphäre ausgesetzt sind, welche saure Gase enthält (z. B. in der Nähe chemischer Fabriken), ist die Alkalibeständigkeit für viele Zwecke von Wichtigkeit. Es sei an die Kalkfarben, wie sie zum Anstrich von Gebäuden gebraucht werden, und an die Fresko- und Sgrafittomalerei erinnert, für die nur alkaliechte Farben brauchbar sind. Bei gefärbten Geweben ist die Alkalibeständigkeit des Farbstoffes Vorbedingung, wenn der Gewebsstoff die Wäsche mit Seife ertragen soll. In den graphischen Gewerben sind alkalibeständige Farben zum Bedrucken von Einwickelpapier und Kartons, welche Seife enthalten, erforderlich.

Unter den Farben unterscheiden wir ferner deckende und lasierende, wobei es allerdings keine scharfe Scheidung des gesamten Materials in diese beiden Arten gibt, vielmehr besitzt die große Mehrzahl Eigenschaften, welche zwischen beiden stehen, und die daher wohl auch als halbdeckende oder halblasierende Farben bezeichnet werden.

Deckfarben sind solche, die den Untergrund, auf den sie in relativ dünner Schicht aufgetragen wurden, nicht durchscheinen lassen; bei ihnen sind also etwaige Zeichnungen, Linien usw., welche auf dem Untergrund vorhanden sind, nach Auftrag der Farbe nicht mehr erkennbar; und wenn der Untergrund etwa an sich schon gefärbt war, so findet bei Deckfarben kein Zusammenwirken durch Addition der beiden Farbtöne des Untergrundes und der aufgetragenen Farbe statt, die Deckfarbe verdeckt den Untergrund vollständig. Lasurfarben dagegen lassen selbst bei relativ dickem Farbenauftrag den Untergrund mehr oder minder kräftig durchscheinen, etwaige Zeichnungen auf dem Untergrunde bleiben durch die Lasurfarbenschicht sichtbar, und war der Untergrund gefärbt, so wirkt sein Farbton mit dem Farbenauftrag zusammen. Eine blaue Lasurfarbe auf gelbem Grunde wird einen grünen Effekt ergeben.

Wie gesagt sind die meisten Farben weder reine Deck- noch reine Lasurfarben, sondern stehen mit ihren Eigenschaften zwischen beiden. Des weiteren ist aber die Deck- und Lasurfähigkeit bei angeriebenen Farben auch mehr oder minder vom Bindemittel abhängig; eine Farbe, die als Ölfarbe stark lasierend wirkt, kann als Leimfarbe, Temperafarbe zubereitet, mehr oder minder decken.

Mit der Deckfähigkeit einer Farbe ist deren Ausgiebigkeit, ihr Färbevermögen nicht zu verwechseln. Eine Farbe kann stark decken und doch nur ein geringes Färbevermögen haben, während anderseits eine Lasurfarbe von starker Ausgiebigkeit sein kann. Das Färbevermögen ergibt sich aus der mehr oder minder stark hervortretenden Fähigkeit eines Farbstoffes, seine Färbung anderen — sei es weißen (farblosen), sei es gefärbten Stoffen — mitzuteilen.

Die Farbprodukte, wie die Technik der Farbenfabrikation sie liefert, werden vorwiegend in zweierlei Weise angewendet: entweder werden die Farben, in einem Bindemittel verarbeitet, mechanisch auf die Oberfläche des zu färbenden Gegenstandes aufgetragen, und dann sprechen wir von Malerei; oder sie werden, rein oder mit anderen Stoffen versetzt, in die Masse des zu färbenden Körpers eingeführt, mit dieser oft auch direkt chemisch verbunden, und dann liegt ein Färbevorgang vor.

Auch Farbaufträge ohne Bindemittel sind möglich, und sie entstehen z. B., wenn wir mit einer Bleifeder, deren färbender Bestandteil feinstverteilter Graphit ist, oder mit einem weichen Rötel, mit weißer oder gefärbter Kreide, Holzkohle, mit Buntstiften, mit gewissen weichen Metallen, wie Blei, Antimon über Papier oder Holz usw. streichen, mit einem Griffel eine Schiefertafel beschreiben, eine Kohlezeichnung anfertigen usw. Die so entstehenden Färbungen sind um so ausgiebiger, je rauher die Unterlage ist, aber sie sind nicht haltbar, es bedarf keiner besonders energischen Angriffe — z. B. Schlagen mit einem Tuch, Anwendung des Radiergummis, einer Bürste und ähnlichem —, um die rein mechanisch aufgetragene Farbe wieder zu entfernen. Sollen Farbenaufträge wie die hier geschilderten, also z. B. Zeichnungen, dauerhaft gemacht werden, so müssen sie nachträglich mit einem Fixierungsmittel überzogen werden, zu welchem Zwecke man dünne Harzlösungen in ätherischen Ölen oder sonstigen leicht verdunstenden Lösungsmitteln benützt. Die Harzlösung trocknet dann auf und zum Teil in der Unterlage ein und überzieht die Farbablagerungen mit einer festhaltenden schützenden Schicht.

Bei der Malerei wird Farbe und Bindemittel in inniger Vermischung gleichzeitig auf die Unterlage aufgetragen, und ein auf verschiedenartige Weise vor sich gehender Trockenvorgang des zum Teil in den Malgrund eindringenden Bindemittels bewirkt das Festhaften der Malfarbe auf der bemalten Fläche.

Nach der Art der Farbenbehandlung kann in gewissem Sinne auch noch die graphische Industrie und die Buntpapierfabrikation hierher gerechnet werden. Der Färberei werden Gewebe aus Pflanzen- und Tierfasern, Holz, Leder, Papier usw. unterworfen. Bei der Malerei kommt das feste, in einem flüssigen Bindemittel feinverteilte Farbmaterial zur Verarbeitung, bei der Färberei werden Farbstoffe in gelöster oder suspendierter Form dem zu färbenden Körper eingefügt, oder auch erst darin entwickelt.

1. Die Malerei.

Die Malerei können wir in die gewerbliche, die Anstreicherei, und in die künstlerische scheiden, doch hat diese Unterscheidung für unsere technische Behandlung dieser Frage keine erhebliche Bedeutung, da die Malverfahren in beiden Verwendungs-

formen im Grunde genommen die gleichen sind, wenn auch die Kunstmalerei ihre Verfahren erheblich erweitert und entwickelt hat.

In der Malerei und den ihr ähnlichen Verwendungsarten der Farben können im allgemeinen alle Farbprodukte der verschiedensten Herkunft verwendet werden, wenn selbstverständlich auch für bestimmte Zwecke eine bestimmte Auswahl von Farben, deren physikalische und chemische Beschaffenheit den gewollten Effekt gewährleistet, stattfinden muß. Von besonderer Wichtigkeit und wesentlicher Bedeutung sind aber in der Malerei die Bindemittel, mit denen die Farben auf dem zu bemalenden Gegenstande festgehalten werden, von ihnen hängt die Wirkung der Farbe und die Haltbarkeit der Malerei ab, sie sind es also auch, welche die Maltechnik charakterisieren. Nicht jede Farbe ist ohne weiteres für die Verarbeitung mit jedem Bindemittel geeignet. Daneben ist aber auch der Malgrund von wesentlicher Bedeutung für die Maltechnik und auch dem Malgrunde müssen die Eigenschaften der Malerei angepaßt sein.

a) **Ölmalerei.**

Das wichtigste Malverfahren für gewerbliche und künstlerische Zwecke ist die Ölmalerei, weil es die haltbarsten Produkte liefert. Eine Anzahl von Ölen hat die Eigenschaft, an der Luft einzutrocknen und eine anfänglich gummiartig zähe, später mehr oder minder feste Masse zu bilden. Bei dieser Umwandlung gehen nach neueren Forschungen zwei Erscheinungen nebeneinander her: einmal eine Oxydation, d. h. eine Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft, dessen Menge durch Wägung bestimmt werden kann, und zweitens eine Polymerisation, d. i. eine Verdichtung innerhalb des Moleküls.

Die wichtigsten der „trocknenden Öle“ sind in erster Linie das Leinöl, ferner Holzöl, Nußöl, Mohnöl, Hanföl. Für die gewerblichen Zwecke kommen nur die beiden ersten, für die Kunstmalerei auch zuweilen die letztgenannten in Gebrauch, während Holzöl in der Kunstmalerei wohl nur selten verwendet wird.

Würde man Öl in rohem Zustande mit den Farben mischen und auf die zu färbenden Grundlagen auftragen, so würde zwar der Trockenvorgang auch, allerdings viel langsamer, vor sich gehen, aber das dünnflüssige Öl würde in die Unterlage, je nach deren Beschaffenheit, mehr oder minder reichlich eindringen und sich somit aus dem Farbe-Ölgemenge entfernen. Die Folge könnte einerseits ein seines Bindemittels teilweise beraubter, wenig haltbarer Farbauftrag sein, anderseits aber würde das Öl an den Konturen der Malerei störende Fettränder bilden.

Um dies zu vermeiden, werden die Öle nicht roh, sondern in Form von Firnissen angewendet. Firnisse sind trocknende Öle, welche durch Erhitzen auf mindestens 150 und höchstens 320° C., oft unter Zusatz von Harzen oder von metallischen Verbindungen in einen zäherflüssigen, schon etwas oxydierten und polymerisierten

Zustand versetzt sind, in welchem sie nicht nur schneller und besser trocknen, sondern auch eine wirksamere Umhüllung für die Farbmaterialien und eine besser streichfähige Farbmasse bilden. Die in Betracht kommenden metallischen Zusätze sind Bleiverbindungen (Bleioxyd, Bleiglätte) oder Manganverbindungen (Manganhydroxyd, borsaures Manganoxydul), neuerdings auch Zink- und Kobaltverbindungen, ferner fettsaure und harzsaure Salze, wonach man Bleifirnisse und Manganfirnisse usw. unterscheidet. Die Konsistenz der Firnisse läßt sich ganz nach Belieben erzielen: je länger man das Öl kocht, um so zäher wird der Firnis. Konzentrierte Verbindungen von Blei oder Mangan mit Fettsäuren (sogenannte Seifen), welche dann in Terpentinöl aufgelöst werden, haben die Eigenschaft, das Trocknen von Farbaufstrichen, denen sie zugesetzt werden, zu beschleunigen. Solche Lösungen — und auch die festen Verbindungen: Blei-, Mangan-Linoleate, borsaures Mangan, ferner harzsaure Metallverbindungen: Resinate — gehören als sogenannte Sikkative zum Rüstzeug der Maler. Nimmt durch derartige Zusätze der Firnis eine zu zähe Konsistenz an, so findet Verdünnung meist mit Terpentinöl statt.

Beim Firniskochen ist darauf zu achten, daß das Produkt möglichst hell und klar ausfällt. Ein guter Firnis soll, in dünner Schicht auf weißes Papier gestrichen, bald zu einem glänzenden, hellgelben, durchsichtigen Überzug ohne Fettrand und ohne das Papier zu durchdringen auftrocknen; zu lange und zu stark, besonders mit Zusätzen erhitztes Öl gibt dunkle, oft schwarzbraune Firnisse, welche für hellere Farben natürlich nicht verwendbar sind, da sie diese mißfarbig machen würden.

Um dem Farbauftrag Glanz zu verleihen, wendet man Lackfirnisse an. Diese bestehen in der Lösung eines Hartharzes, besonders Kopal und Bernstein, in Leinölfirnis und heißen dann fette Lacke. Ist als Lösungsmittel eine flüchtige Substanz, in erster Linie Weingeist, aber auch Terpentinöl, Aceton, Benzol und andere angewendet, so spricht man von geistigen Lacken. Erstere werden der Farbemischung zugesetzt, letztere als Überzug auf die getrocknete Malerei aufgetragen.

Für geringere Zwecke werden als Material für Anstreichfarben auch billigere Produkte, wie Harzöl und Mineralöl, als Zusätze verwendet.

Eine wichtige Verrichtung bei der Herstellung mal- und streichfertiger Farben ist nun die Vereinigung des Farbmaterials mit dem Bindemittel, dem Vehikel. Die ursprüngliche Methode besteht darin, daß man die gepulverte Farbe mit einem breiten, platten, handlichen Gegenstande, z. B. einem geeignet geformten Stein, oder aber für diese Zwecke aus Porzellan, Glas- oder Steinmasse hergestellten Reibern, sogenannten Läufern, auf einer ebenen Fläche aus Stein, Glas, Porzellan usw. mit dem Vehikel, also z. B. Firnis, vermischt

und so lange verreibt, bis eine völlig homogene Farbmasse entstanden ist, deren Flüssigkeit und Zähigkeit nach Belieben abzuändern, man durch Zugabe von mehr oder weniger strengem oder schwachem Firnis, Leinöl oder Terpentinöl usw. vollkommen in der Hand hat.

Diese Art der Farbenverreibung kann selbstverständlich nur da in Betracht kommen, wo es sich um kleinere Mengen handelt, wie dies z. B. in der Kunstmalerei, der Dekorationsmalerei der Fall ist. Wo größere Mengen von Farben anzureiben sind, bedient man sich maschineller Vorrichtungen, die zuweilen umfangreiche und vielseitig zusammengesetzte Apparate darstellen. Diese Apparate zerfallen in solche, welche eine vorläufige und nur oberflächliche Ver-

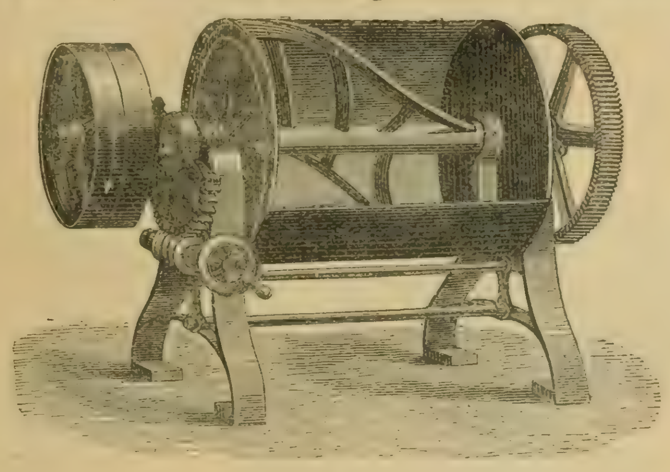


Fig. 82.

einigung der festen Farbe mit dem flüssigen Bindemittel bewirken und solche, die die innige und homogene Verreibung der Bestandteile bis zu der Vollständigkeit durchführen, daß eine durchaus gleich gefärbte einheitliche Masse entsteht, in der man weder beim Verstreichen mit dem Finger fühlbare, noch beim Betrachten mit einer Lupe sichtbare Teilchen mehr erkennen kann[1].

Für den ersteren Zweck dienen Misch- und Knetmaschinen, die im wesentlichen aus runden oder eckigen, stehenden oder liegenden Behältern, den Mischtrögen, bestehen, in denen Mischflügel angeordnet sind, welche mit der Hand oder durch Maschinenkraft in Bewegung gesetzt werden. Man füllt zuerst den Firnis in den Trog und fügt, während die Mischflügel in Bewegung sind, die entsprechende Menge der trockenen Farbe allmählich zu. Wenn der Mischvorgang eine Zeitlang im Gange war, erhält man meist ein etwas brockiges, klumpiges, und falls es sich um schwächere Konsistenzen

[1] Das Anreiben der Farben mit Lacken und Firnissen. Farben-Ztg. 1920/21.

handelt, auch schlammig flüssiges Mischgut, in welchem Farbe und Vehikel zwar zu einer ziemlich einheitlichen Masse zusammengebracht, aber noch nicht glatt und fein verteilt sind.

Die Fig. 82 und 83 zeigen derartige Mischapparate, wie sie in größeren Betrieben verwendet werden. In den letzen Jahren haben einzelne Fabriken, die aus dem Bau wirksam und rasch arbeitender Mischmaschinen — welche außer in der Farbentechnik auch noch in manchen anderen Industrien Verwendung finden — eine Sonderheit machen, die Wirkungsweise der Rührflügel einem eingehenden Studium unterworfen und für die verschiedenen zu mischenden Materialien eigens dazu berechnete Flügelanordnungen gebaut. Es

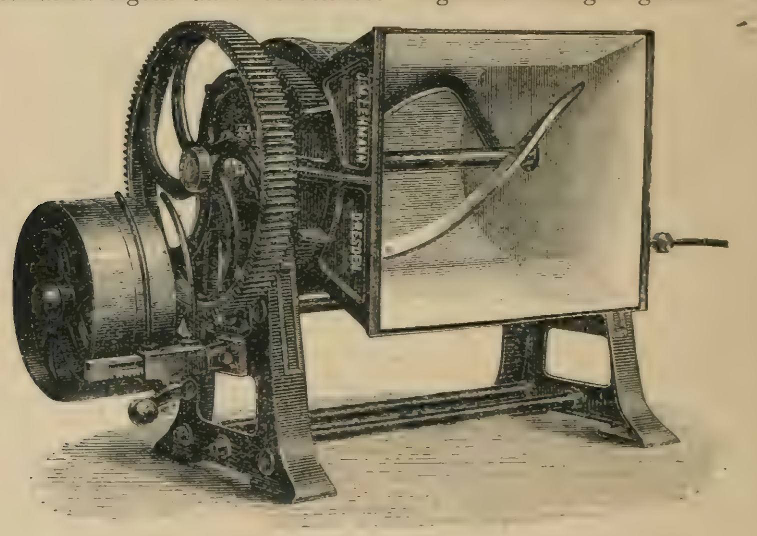


Fig. 83.

leuchtet ein, daß es eine sehr verschiedene Arbeitsleistung der Mischmaschine voraussetzt, ob man z. B. den leichten amorphen Ruß mit einem dünnen Streichfirnis zu mischen hat, oder ob das schwere Bleiweiß mit einem Gemisch aus Leinöl und Harzlösungen (etwa einer Lackflüssigkeit) vereinigt werden soll. Nicht nur die von der Maschine zu entwickelnde Kraftleistung, sondern auch ihre Fähigkeit, die zu mischenden Stoffe möglichst rasch miteinander zusammenzubringen, kommt dabei in Betracht.

Es ist selbstverständlich ausgeschlossen, alle die Bauweisen, wie sie für verschiedene Zwecke bestehen, hier im Bilde vorzuführen. Wir geben nur einige typische Darstellungen. Bei besonders schwierig zu mischenden Stoffen benützt man Rührwerke, deren horizontal sich drehende Flügel gleichzeitig noch eine vertikale auf- und niedergehende Bewegung ausführen. Die Welle mit den Rührflügeln kann an der Mauer des Arbeitsraumes angebracht sein, während der Misch-

trog in Form eines auf Rädern ruhenden Karrens beweglich ist und innerhalb des Arbeitsraumes an die Reibmaschinen zur Entleerung herangefahren wird usw.

In Fig. 82 und 83 sind Mischapparate dargestellt, deren Trog behufs leichter Entleerung zum Kippen eingerichtet ist. In der veranschaulichten Stellung ist der ganze Trog um 90° nach vorn geneigt. Die Mischflügel arbeiten bei jeder Stellung des Troges weiter.

Bei Anschaffung einer Mischmaschine empfiehlt es sich, immer den Lieferanten wissen zu lassen, für welche besonderen Zwecke die Maschine dienen soll.

Nachdem das Mischgut in den Maschinen so weit wie möglich gleichartig verarbeitet ist, gelangt es nun zum Feinverarbeiten in die

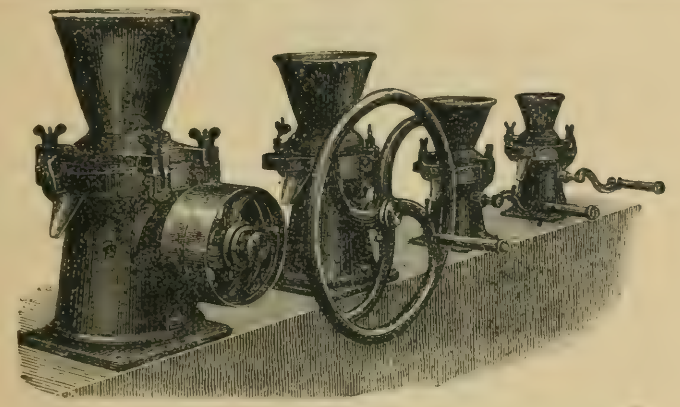


Fig. 84.

eigentlichen Reibmaschinen. Diese sind entweder Trichtermühlen, bei denen das Reibgut über konische Mahlflächen geführt wird, oder es sind Walzenmaschinen, in welchen die in einen trichterartigen Aufsatz gefüllte Farbe auf lange Walzen verteilt und bei deren Drehung zwischen ihnen verrieben wird.

Die Trichtermühlen, von denen wir in Fig. 84 und 85 einige Abbildungen vorführen, dienen vorwiegend für dünnflüssige, leicht verreibbare Produkte und meist auch nur für kleinere Mengen, weshalb sie in der Mehrzahl der Fälle für Handbetrieb eingerichtet werden. Ihre Leistungsfähigkeit ist nicht groß, weder in quantitativer noch in qualitativer Beziehung, und ihr Gebrauch mit gewissen Unbequemlichkeiten insofern verbunden, als die Reinigung, welche ein teilweises Auseinandernehmen der Mühle bedingt, recht umständlich ist. Die Verwendung der Trichtermühlen geschieht daher auch weniger im Fabrikations- als vielmehr im handwerksmäßigen Kleinbetriebe für den eigenen Bedarf der Anstreicher usw. Aber auch für Künstlerfarben, welche bereits eine anderweitige vorbereitende Verarbeitung gefunden haben und durch Zusatz von Leinöl in die butter-

artige Konsistenz übergeführt werden sollen, wie die in Tuben zu verpackenden Farben sie verlangen, werden Trichtermühlen gerne bevorzugt.

Die Bauweise der Trichtermühlen ist eine verschiedenartig ausgestaltete. Um die Trichtermündung ist ein Wulst feststehend in Form eines Kranzes angebracht, gegen dessen nach unten wirkende



Fig. 80.

Mahlflächen der bewegliche Mahlkonus nach oben drückt. Der Konus ist genau auf die feststehende Mahlfläche eingeschliffen und der Abstand beider, durch den die Feinheit des Mahlgutes geregelt wird, kann durch eine Schraubenübertragung eingestellt werden. Die zwischen den mahlenden Flächen beim Umlaufen des Konus herausgedrückte Farbe wird durch einen Schaber abgenommen und in einer Rinne aufgefangen. Im Trichter ist zuweilen eine Vorrichtung zum Mischen angebracht, so daß also der Trichter bei geeigneten Materialien auch als Mischgefäß benützt werden kann. Diese Misch-

vorrichtung wird gleichzeitig mit der Reibevorrichtung angetrieben. Bei der Trichtermühle von Schmied-München kann die Mischvorrichtung durch Umlegen des Antriebes der Maschine auf eine Scheibe, welche die Mischflügel in entgegengesetzter Richtung in Bewegung setzt, für sich allein betrieben werden. Die Palmiésche Trichtermühle ist für Betrieb unter Luftdruck eingerichtet und demgemäß mit hermetisch wirkendem Verschluß versehen. Diese, wie andere

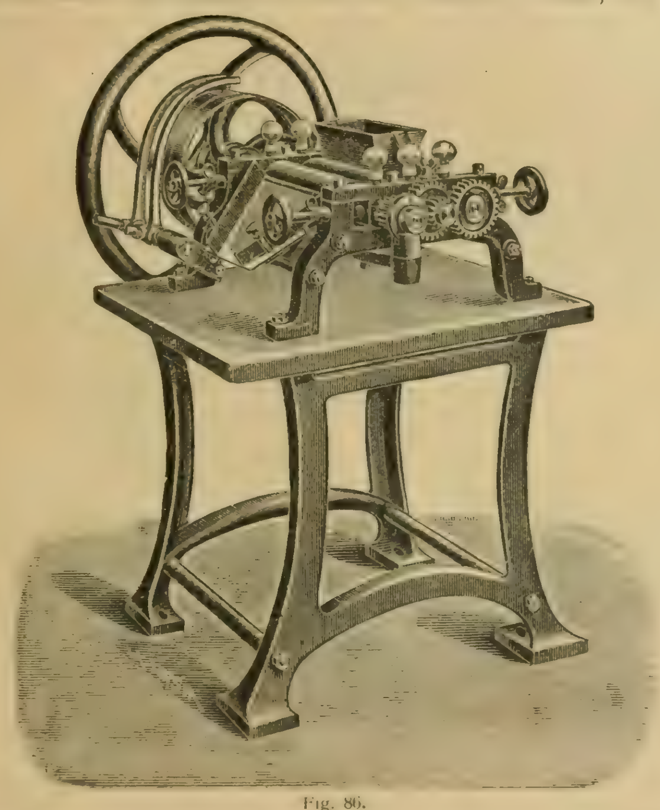


Fig. 86.

Maschinen, bei denen das Mahlgut unter Gewichtsbelastung durch die Reibflächen gedrückt wird, haben zylindrische Trichter.

Für Farben, welche eine Berührung mit den eisernen Mahlflächen nicht vertragen, hat man Trichtermühlen mit Porzellanreibflächen gebaut, bei denen man sich aber mit Rücksicht auf dieses Material den gewöhnlichen Mahlmühlen anpassen mußte, d. h. ebene, nicht konische Mahlflächen, die leicht auswechselbar sind, verwendet.

Der Antrieb der Trichtermühlen kann sowohl von oben als von unten erfolgen; für bestimmte Zwecke sind Trichtermühlen auch mit Heiz- oder mit Kühlvorrichtungen versehen.

Die bei weitem wichtigere Reibmaschine ist die Walzenmaschine. Die einfachste Bauart dieser Maschinen mit zwei Walzen kommt nur in ganz besonderen Fällen in Betracht; die meistverwendete Form ist die mit drei in einer Ebene nebeneinander gelagerten Walzen. Die Walzen haben gleiche Länge und Durchmesser, sie werden durch eine verschiedenartige Zahnradübertragung in eine verschieden schnelle Drehung versetzt, und durch eine besondere Vorrichtung wird die vordere oder die mittlere Walze außer der

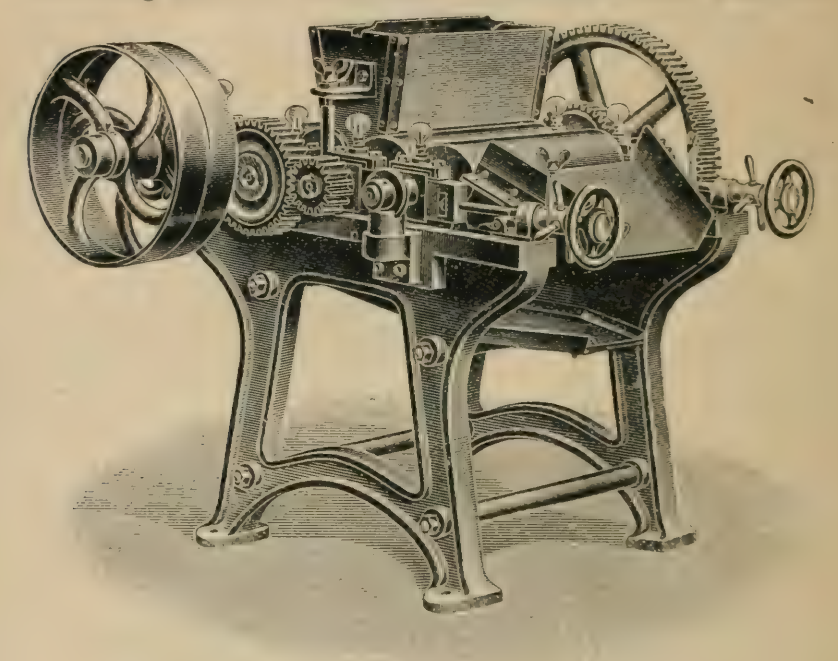


Fig. 87.

Drehung auch noch zu einer horizontal hin und her gehenden Bewegung gezwungen, wodurch also an den Berührungsflächen der Walzen in doppelter Weise eine Vermahlung stattfindet. Die Walzen sind entweder aus Eisen (meist Hartguß) oder aus Stein (Porphyr, seltener Granit), auch Porzellan, je nach den Erfordernissen des zu verarbeitenden Materials. Für besondere Fälle werden hohle Metallwalzen verwendet, in welche entweder durch offene Röhren kaltes Wasser zum Kühlen eingeführt wird, das dann aus einem Überlaufrohr in eine Rinne abfließt, oder es können die Walzen — was allerdings für die Zwecke der Farbindustrie seltener der Fall ist — in ähnlicher Weise durch Dampf geheizt werden. Kühlung muß zuweilen beim Reiben mancher organischer Farben (Farblacke) angewendet

werden, welche eine einigermaßen kräftige Erhitzung, wie sie bei andauerndem Betriebe von Walzenmaschinen nicht zu vermeiden ist, nicht vertragen, ohne sich zu verfärben. Und wenn Verreibung mit flüchtigen Bindemitteln (Terpentinöl usw.) stattfindet, ist Kühlung oft vorteilhaft.

Das Mahlgut wird in einen Trichteraufsatz gefüllt, welcher über der mittleren und hinteren Walze so angeordnet ist, daß der vorgemischte Farbbrei zwischen die Walzen hineinfließt, und hier seine erste Vermahlung stattfindet; die mittlere Walze überträgt die Farbe

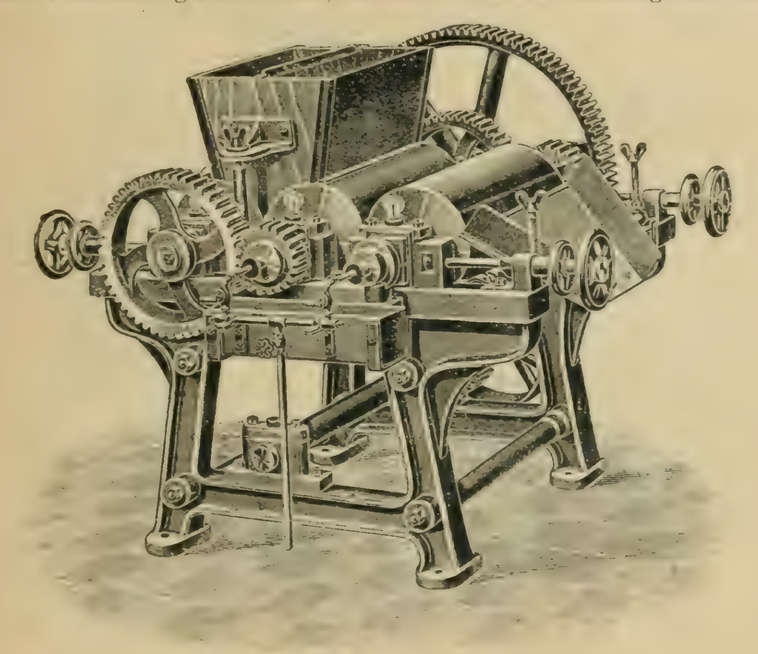


Fig. 88.

dann während eines zweiten Preß- und Mahlvorganges auf die vordere, von der sie durch einen Schaber abgenommen und über ein Ablaufblech in ein Sammelgefäß abgeleitet wird. Zuweilen ist innerhalb des Aufgabetrichters auch noch eine gleichzeitig mit den Walzen angetriebene Mischvorrichtung angebracht.

Die Walzen können zur Erzielung von feinerer oder minder feiner Vermahlung aufeinander eingestellt werden, wozu die auf den Abbildungen sichtbaren Handräder (s. Fig. 86) dienen, und es ist besonders darauf zu achten, daß die Stellung der drei Walzen zueinander stets eine vollkommen parallele ist, da sonst ein unrundes Abschleifen und infolgedessen unbefriedigendes Arbeiten eintreten muß.

Von Dreiwalzenmaschinen führen wir in Fig. 86 ein kleineres

Modell für Handbetrieb vor, welches auf einen Tisch montiert ist. Fig. 87, 88 und 89 zeigen die Ausführung schwerer Modelle für Kraftbetrieb, 88 ist mit der erwähnten Kühlvorrichtung ausgestattet, während 89 für Heizung und Kühlung je nach Bedarf zu verwenden ist.

In Fig. 89 ist eine Reibemaschine mit drei Hartgußwalzen dargestellt, die sowohl durch Dampf heizbar, als durch Wasser kühlbar sind, und zur Herstellung von lithographischen Farben, Federfarben

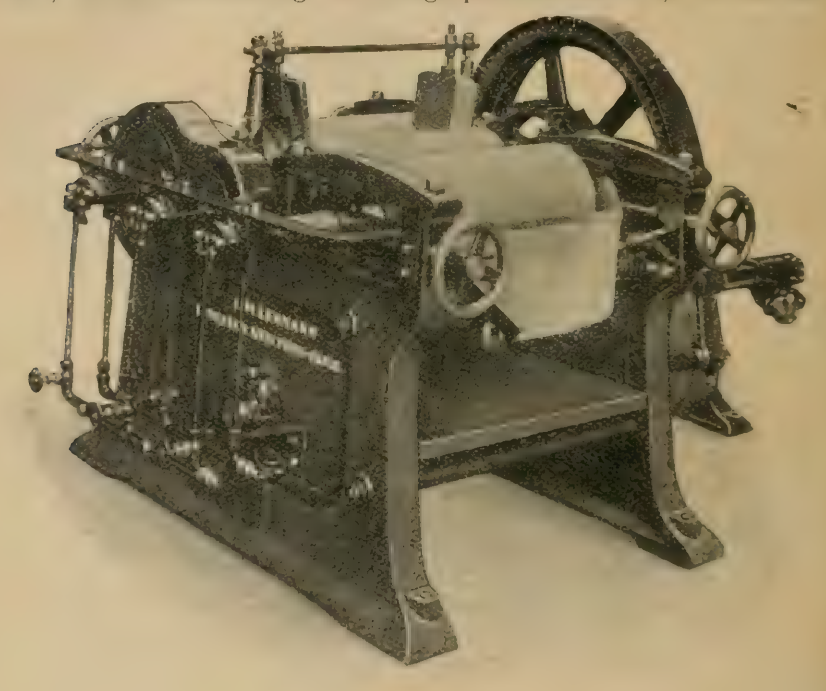


Fig. 89.

und Kreidefarben dienen, demnach zur Verarbeitung von dicken und zähen Farben. Die Beschickung erfolgt zwischen der mittleren und letzten Walze mittels einer sog. Spachtelvorrichtung, die Abnahme der fertigen Farbe an der Vorderwalze mittels des angebrachten Abstreichmessers.

Für den Großbetrieb sind die Reibmaschinen im Laufe der Zeit noch in mannigfaltiger Weise mit Rücksicht auf eine in qualitativer und quantitativer Hinsicht größere Leistungsfähigkeit ausgestaltet worden. Wir können diese zahlreichen Neuerungen hier selbstverständlich nicht alle im Bilde vorführen; als Typen seien noch die Fig. 90 und 91 veranschaulicht. Fig. 90 stellt eine Maschine dar, die

eigentlich aus drei übereinander montierten Maschinen besteht. In drei Ebenen sind je ein System von drei Walzen so übereinander angeordnet, daß das Mahlgut, welches über die obersten Walzen gegangen ist, auf die mittleren direkt abfließt, hier wiederum vermahlen wird, dann auf die unteren Walzen und von diesen nach abermaliger Verarbeitung in das Sammelgefäß gelangt. Die vorgemischte Farbe wird durch ein Pumpwerk in den gegen 3 m hoch gelegenen obersten Aufgabekasten befördert.

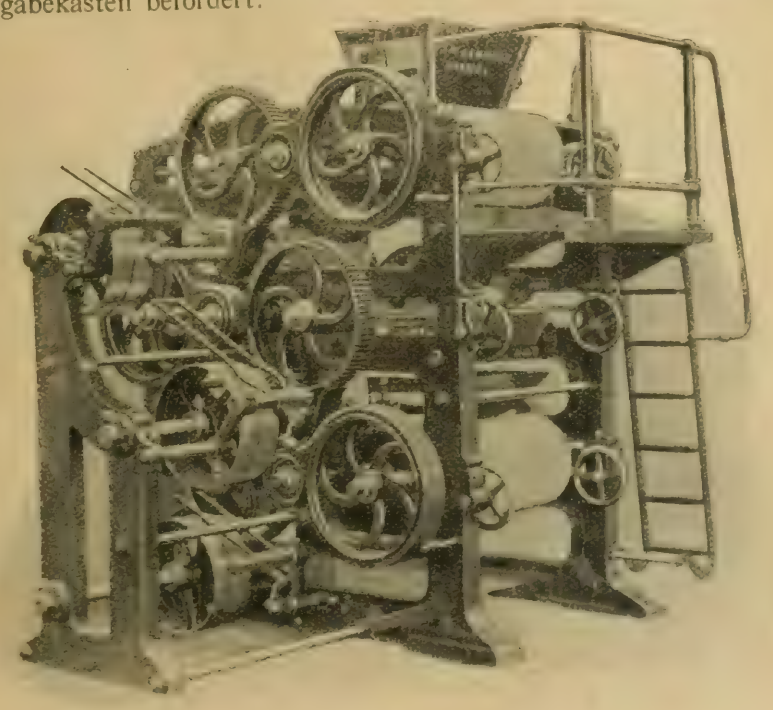


Fig. 90.

In Fig. 91 ist eine Reibmaschine mit acht Walzen dargestellt. Zwischen den beiden mittleren Walzen befindet sich der Aufgabetrichter, aus dem die Farbe nach beiden Seiten hin auf die vier Walzen derartig verteilt wird, daß damit gewissermaßen zwei nebeneinander aufgestellte Maschinen gespeist und betrieben werden. An beiden Enden gibt also diese Maschine fertiges Mahlgut ab. Es hat nun keine Schwierigkeit, die acht Walzen statt neben- zu je vieren übereinander, oder je zwei Walzensysteme von drei, vier oder acht Walzen übereinander anzuordnen, und so nach beiden Seiten hin wirkende Maschinen zu erhalten, deren Leistungsfähigkeit selbstverständlich eine ganz außerordentlich gesteigerte ist. Derartige Maschinen

finden vorwiegend in den bedeutenden Fabriken der graphischen Industrie bei Herstellung der in großen Mengen fabrizierten Farben für den Zeitungsrotationsdruck Verwendung.

Ist eine Farbe, nachdem sie über die Maschine gegangen ist, noch nicht gehörig fein gerieben, so wird sie wiederholt auf dieselbe Maschine aufgegeben, wobei dann meistens auch ein Engerstellen der Walzen eintritt. Man hat auch Maschinen gebaut, welche das Aufgeben der abgelaufenen Farbe auf die arbeitende Maschine selbsttätig besorgen.

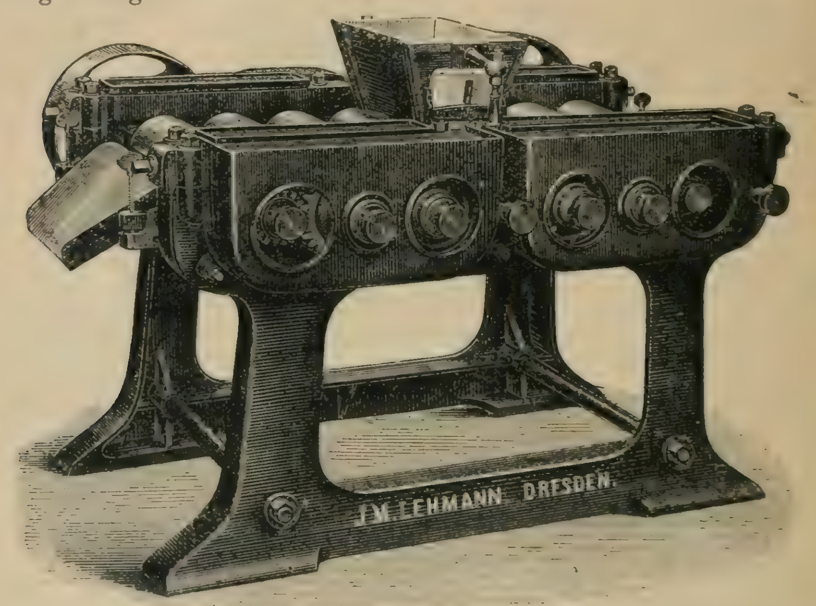


Fig. 91.

Über das Mengenverhältnis zwischen der trockenen Farbe und dem Vehikel — welcher Art dieses auch sei — lassen sich irgendwelche allgemein gültige Zahlen natürlich nicht feststellen. Es spricht hierbei nicht nur die Verschiedenheit des spezifischen Gewichts der Farbmaterialien an sich, sondern auch der Unterschied im spezifischen Gewichte des Bindemittels und des Farbstoffes mit, und ganz besonders sind die Zwecke, denen das fertige Produkt dienen soll, die Art, wie es verarbeitet wird und mancherlei sonstige Umstände von Einfluß, ebenso wie die Frage, ob die Farbe überhaupt in gebrauchsfertigem oder nur in vorgearbeitetem Zustande geliefert werden soll. Es soll also als vollkommen der praktischen Bedeutung entbehrend darauf verzichtet werden, nach dieser Richtung hin irgendwelche zahlenmäßige Angaben zu machen[1].

[1] Leinölgehalt der Farben. Farben-Ztg. 1920/21.

Wir haben die Mischmaschinen und Reibmaschinen bei den Ölfarben behandelt, weil sie besonders und fast ausschließlich bei diesen zur praktischen Anwendung gelangen. Das Öl und die Firnisse sind ein Material, welches die Verarbeitung auf den schnellaufenden und sich dabei nicht unbedeutend erhitzenden Walzen ohne Schaden erträgt, während z. B. Wasser sehr schnell verdunsten würde und daher eine Regulierung der Farbkonsistenz außerordentlich erschwert wird. Auch die dem Öl zur Herstellung der verschiedenen Firnisse beigemischten Harze, Seifen, Wachssorten und die meisten ätherischen Öle, welche in Betracht kommen, vertragen und erfordern zum Teil die Verreibung auf heißen Walzen, und wenn dies, wie bei Terpentinöl, einmal nicht der Fall sein sollte, so greift man zu den geschilderten Hilfsmitteln der gekühlten Walzen, geschlossenen Trichter usw.[1]

Die praktische Ölmalerei[2], das Anstreichergewerbe, verbraucht als Bindemittel vorwiegend Leinöl, welches mit Zuschlägen von Bleiglätte oder borsaurem Manganoxydul, harzsaurem oder leinölsaurem Blei, Mangan oder Kobalt gekocht ist (gekochte Firnisse), oder durch Zumischen von gewissen Firnispräparaten zu kaltem Leinöl, innigem Verrühren, Stehenlassen, mehr oder minder die Qualität eines streichrechten Firnisses (ungekochte Firnisse) angenommen hat. Im allgemeinen werden die gekochten Firnisse bevorzugt, besonders auch deswegen, weil ein kalt bereiteter Firnis nie die leichte Zähigkeit und damit Streichfähigkeit des gekochten Firnisses annimmt, welche eine glatte und regelmäßige Verteilung der Farbe auf der gestrichenen Fläche, eine ebenere, glänzendere Lagerung der Farbschicht bewirkt. Anderseits mögen die kalt hergestellten Firnisse den Vorzug haben, daß sie beim Verstreichen auf poröse Unterlagen, z. B. Holz, in höherem Grade konservierend, als der mehr auf der Oberfläche sich ablagernde gekochte Firnis wirken. Jedenfalls gehen die Urteile über die Gleichwertigkeit beider Firnisarten und die Vorzüge des gekochten noch weit auseinander, und da die angebotenen Firnispräparate aus den verschiedensten Fabriken stammen und in ihren Eigenschaften selbstverständlich stark voneinander abweichen, ist eine maßgebliche Prüfung und Entscheidung um so mehr erschwert.

Um die Streichfähigkeit zu verbessern, verdünnt der Anstreicher seine Farben zuweilen mit Terpentinöl; um die Farben glänzender erscheinen zu lassen, werden ihnen Lacke (Kopal, Bernstein, in Leinöl gelöst); um sie matt zu machen, Wachs u. dgl. zugesetzt. Bei

---

[1] Die in den Abbildungen wiedergegebenen Reibmaschinen sind Erzeugnisse der Maschinenfabriken J. M. Lehmann in Dresden und G. Eckhardt in Leipzig, deren Sondergebiet der Bau von Misch- und Reibmaschinen für die Farbenindustrie bildet.

[2] Eibner. Ölfarbe in Kunst und Handwerk. Techn. Mittlg. f. Malerei XXXVII. 1921.

geringwertigen Arbeiten wird dem Firnis auch wohl Harzöl und Petroleum beigemischt, doch geschieht dies immer auf Kosten der Haltbarkeit und des Aussehens der Arbeit[1].

Die künstlerische Ölmalerei zieht außer dem Leinöl auch noch andere trocknende Öle, z. B. Hanföl, Nußöl, Mohnöl heran, und zwar sind es die Künstler selbst, welche für verschiedenartige Arbeiten den Zusatz des einen oder anderen Öles, sowie von Wachs, Lacken, Sikkativen usw. zu den angeriebenen Farben für vorteilhaft halten und mit so gemischten Farben dann nach ihrer eigenen Methode malen, wobei oft eine große Geheimniskrämerei getrieben wird. Die Zusätze sind außerdem auch bei den verschiedenen Farben nicht die gleichen. Die bei weitem größte Menge der künstlerischen Gemälde wird in Ölmalerei hergestellt, und der Grund dafür ist ein dreifacher. Erstens geben die richtig ausgewählten und in sachgemäßer Weise vermalten Ölfarben die widerstandsfähigsten, haltbarsten Gemälde, und dem Künstler ist die reine Technik des Malens dadurch erleichtert, daß eine Ölfarbe während der Arbeit eine Beurteilung der Wirkung des Bildes gestattet, weil sie im nassen, frisch aufgetragenen Zustande annähernd den gleichen Farbeffekt bietet wie im getrockneten; und endlich bietet allein die Ölmalerei die Möglichkeit, sowohl in lasierenden, als auch in deckenden Tönen mit demselben Bindemittel die Farben neben- oder übereinander zu setzen.

Die Haltbarkeit der Ölbilder erklärt sich daraus, daß das zum Malen den Farben als Bindemittel zugesetzte Öl in seiner ganzen Menge erhalten bleibt. Wie wir schon bemerkten, trocknet das Öl durch einen Oxydationsprozeß an der Luft ein, ohne zu verdunsten. Den ganzen Raum also, den das Bindemittel in der frischen Farbe einnimmt, füllt es auch in der getrockneten Farbe aus, so daß eine Verschiebung im Inneren der aufgetragenen Farbschicht nicht stattfinden kann, wie dies z. B. bei Wasserfarben der Fall ist, deren gesamter Wasserzusatz vollständig verdunstet, wodurch besonders bei dickem Farbenauftrag der innere Zusammenhalt der Farbmaterie gelockert und dadurch ein Abblättern und Abspringen veranlaßt wird. Freilich treten ähnliche Erscheinungen auch bei Ölbildern in Gestalt von Rissen und Sprüngen auf, aber die Ursache davon liegt meistens in einer unsachgemäßen Malweise oder in schädlichen Einflüssen, denen die betreffenden Bilder ausgesetzt wurden. Wenn z. B. viel terpentinölhaltiges Sikkativ der Farbe zugesetzt war, so wirken das teilweise Verdunsten des Terpentinöls und das künstlich beschleunigte Trocknen schädlich. Und ebenso wird die Haltbarkeit von Ölbildern beeinträchtigt, wenn sie in einer bald trockenen und kalten, bald feuchten und warmen Atmosphäre aufbewahrt, oder öfter der Einwirkung der direkten Sonnenstrahlen ausgesetzt werden. Auch kann ein ungeeigneter Malgrund Veranlassung zu Rissen geben

Wie alles Organische, so sind auch die zu Linoxyn eingetrock-

[1] Mineralöl für Anstrichzwecke. Farbe u. Lack 1920.

neten Ölfirnisse als Bindemittel auf die Dauer natürlich nicht allen Einwirkungen der atmosphärischen Luft gegenüber widerstandsfähig. Neben dem Rissig- und Runzligwerden beobachtet man zuweilen eine Trübung und Speckigwerden der Malerei, ferner das Nachdunkeln der Farben und das Absterben des Bindemittels, welches sich in Schuppen und Pulver von der Unterlage ablöst und die Farben dann natürlich mitnimmt. Gegen solche Folgen der Lufteinwirkung sucht man sich zunächst dadurch zu schützen, daß die Ölbilder mit einem Harzlack überzogen: gefirnißt werden; ein solcher läßt sich, wenn er abgestorben ist, unschwer entfernen und durch einen neuen Firnisüberzug ersetzen. Anderseits hat man nach dem Vorgange von Pettenkofer Regenerationsverfahren ausgearbeitet, die darauf beruhen, daß man kalte Dämpfe von Alkohol oder ätherischen Ölen in geschlossenem Kasten auf die Bildfläche wirken läßt, oder die Malerei mit Harzen (besonders Kopaivabalsam) „nährt". Prof. Büttner Pfänner zu Thal hat diese Verfahren weiter ausgearbeitet. Er behandelt die Bilder vor der Dämpfung mit einer von ihm zusammengestellten Mischung: Phöbus A, welche aus Kopaivabalsam, Vaselineöl und ätherischen Ölen besteht, und dämpft mit Terpentinöl, Chloroform, Kampfer.

Bezüglich des eingehenderen Studiums der Regenerierung von Ölbildern sei auf die diesen Gegenstand behandelnden Broschüren verwiesen, welche Pettenkofer (bei Fr. Vieweg & Sohn in Braunschweig) und Büttner (bei der Staegmeyerschen Verlagsanstalt in München) herausgegeben haben.

Einige besondere Spezialitäten unter den Ölfarben seien hier noch erwähnt. Die Harzölfarben enthalten neben Leinöl einen Kopal- oder Bernsteinlack, auch Kopaivabalsam oder Venezianischen Terpentin und ähnliche Harze. Den Harzölfarben, unter denen die sogenannten Mussinifarben die bekanntesten sind, wird nachgerühmt, daß sie glatt und klar auftrocknen und bleiben, ohne runzlich zu werden. Ihre Regenerierung ist allerdings wohl sehr viel schwieriger und gefährlicher auszuführen als die von Ölfarben.

Der Maler Ludwig ist der Erfinder der Maltechnik mit Petroleumfarben, welche neben Lack und Leinöl einen Anteil an Petroleum (vom Siedepunkt 275—375° C.) enthalten. Durch diesen Zusatz soll bewirkt werden, daß die Farbe an sich geschmeidiger und leichter verarbeitbar wird, sowie ferner, daß der Trockenvorgang verzögert und die Malerei naß in naß auf diese Weise dann für längere Zeit möglich bleibt, wenn das Bild kalt aufgestellt wird; soll das Bild dann trocknen, so ist es nach Ludwig einer mäßigen Wärme auszusetzen. Während das Mineralöl den Farben die größere Geschmeidigkeit fraglos verleiht, dürfte das zweite Moment, nämlich die Trockenfähigkeit der Farben und deren durch die Temperatur bedingte willkürliche Veränderlichkeit doch wohl auf einem Trugschluß beruhen. Mineralöle trocknen an sich nicht und Öle von über 275° C.

Siedepunkt verdunsten, selbst bei gelinder Erwärmung, doch nur ganz außerordentlich langsam. Ist wenig Petroleum in der Farbe und diese an sich zu schnellem Trocknen geneigt — sei es, daß sie einen Sikkativzusatz hat, oder daß z. B. eine Bleifarbe vorliegt — so mag wohl das Petroleum, indem es in den Malgrund eindringt oder von der auftrocknenden Farbschicht eingehüllt wird, unschädlich sein; ein einigermaßen reichlicher Petroleumanteil in schlecht trocknenden Farben muß aber doch wohl unter allen Umständen vom Übel sein.

Als sogenannte Emaillefarben, besonders für Anstrichzwecke, kommen Produkte in den Handel, welche pastos aufgetragen, mit besonders hohem Glanze und starker Deckkraft auftrocknen und gewissermaßen eine Emailleschicht darzustellen scheinen. Sie erhalten diese Eigenschaft durch einen besonders hohen Harzgehalt (Kopal, Bernstein usw.) und Zusatz von bleihaltigen Farben.

Da die Ölfarben mit einem gewissen Glanze auftrocknen, eignen sie sich nicht für die dekorative Bemalung größerer Flächen, weil der blendende reflektierte Glanz das Beschauen einer solchen Malerei unmöglich macht. Für solche Zwecke eignen sich die von Prof. Andreas Müller in Düsseldorf erfundenen Ölwachsfarben, welche auch für Gemälde Anwendung finden. Sie erscheinen in einem matten Schimmer und sind von gleicher Dauerhaftigkeit wie die Ölfarben. Allerdings ist die Verarbeitung dieser Ölwachsfarben insofern weniger einfach, als sie nicht mit dem gleichen Farbwerte, den sie im frischen Zustande aufweisen, eintrocknen; hellere Farben hellen sich weiter auf, dunkle aber werden dunkler und stumpfer, wenn sie trocknen, dunkeln aber dann nicht weiter nach und haben auch keine Neigung zu reißen.

Die Farben für künstlerische und handwerksmäßige Malerei kommen sowohl im trockenen als im angeriebenen Zustande in den Handel. Meistens jedoch werden die Farben heute in einem mehr oder minder konzentrierten Zustande angerieben von den Verbrauchern bezogen. Es gilt das nicht nur für die Ölanstrichfarben, welche heute jedes größere Drogengeschäft in großer Auswahl seinen Kunden bietet, sondern auch die Künstlerfarben werden von Sonderfabriken in sorgfältigster Weise mit unter Berücksichtigung ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften ausgewählten Zusätzen angerieben und in sauberer und dauerhafter Tubenverpackung in großer Auswahl auf den Markt gebracht.

Sehr viele Kunstmaler und Handwerker pflegen sich ihre Farben selbst mit dem Bindemittel anzureiben und besonders bei den ersteren herrscht bezüglich der Mengenverhältnisse des Hauptbindemittels und der Zutaten eine große Geheimniskrämerei. Jeder fast hat sein eigenes System, das er für sich persönlich ausübt und streng geheim hält. Bei den mangelhaften Kenntnissen, welche im großen und ganzen in Künstlerkreisen über die chemischen und physikalischen

Eigenschaften der Farben, der Bindemittel und der sonstigen Malmittel herrschen, sind gar manche Methoden von höchst problematischem Wert und es ist in hohem Grade bedauerlich, in wie schwerer Weise manche bedeutende Kunstwerke unter der verkehrten Behandlung und Anwendung der Malmittel leiden, indem sie schon nach verhältnismäßig kurzer Zeit die Lebhaftigkeit und die Tiefe der Farbtöne verlieren, Risse bekommen, stark nachdunkeln, vergilben, ja sogar abblättern. Ein warnendes Beispiel stellen in dieser Beziehung die herrlichen Schöpfungen des bedeutenden Wiener Malers Hans Makart dar.

Von gleicher Bedeutung wie die richtige Auswahl und Behandlung der Farben und Bindemittel ist die Berücksichtigung eines geeigneten Malgrundes; beide Teile, der, mit dem man malt und der, auf den gemalt wird, müssen zueinander passen, das gilt für künstlerische wie für handwerksmäßige Malerei. Während man früher diese rein praktischen Handgriffe arg bei der Ausbildung vernachlässigt hat, ist man neuerdings bemüht, sie in Form einer breiten Grundlage den Malereibeflissenen in ihren Lehrjahren zugänglich zu machen. Nicht nur, daß chemisch gebildete Fachleute durch wertvolle Veröffentlichungen in der Fachpresse und in Form von Sonderwerken[1] diese Fragen eingehend behandelt haben, es wird auch für das Malereigewerbe in Fachschulen und für die Kunstmaler an den Akademien in besonderen Unterrichtsstunden durch eigens für diese Zwecke angestellte Fachlehrer die rein technische Seite der Malerei in eingehender Unterweisung behandelt.

In besonders verdienstvoller Weise hat sich die „Deutsche Gesellschaft zur Beförderung rationeller Malverfahren in München“ mit diesem Gegenstande seit Jahren beschäftigt; ihre leitenden Mitglieder sind zum Teil hervorragende chemische Gelehrte, die der Frage: wie und womit soll man malen? ein eingehendes Studium auf chemischer und physikalischer Grundlage gewidmet haben, und deren Einfluß es auch zu danken ist, daß an der Münchener technischen Hochschule eine eigene Auskunftstelle und ein Untersuchungslaboratorium für maltechnische Fragen aller Art von seiten des bayerischen Staates ins Leben gerufen worden ist, die „Versuchsanstalt und Auskunftstelle für Maltechnik“. Die genannte Gesellschaft hat auf Grund eigener Untersuchungen und der

[1] Es seien z. B. genannt: „Die Malerfarben, Mal- und Bindemittel und ihre Verwendung in der Maltechnik“ von Prof. Dr. Friedrich Linke. Stuttgart bei Paul Neff, 1904. — „Malerbriefe“, Beiträge zur Theorie und Praxis der Malerei von Prof. Dr. W. Ostwald. Leipzig bei S. Hirzel, 1904. — Techniken der dekorativen uud monumentalen Malerei und des Anstriches, Buch 5 der künstlerischen Lehrbücher M. Meyer, München 1905. — „Materialienkunde als Grundlage der Maltechnik“ von Prof. Dr. A. Eibner. Berlin, Springer, 1909. — „Farben und Malerei“ von Church-Ostwald, München bei Callwey, und die in München erscheinenden Technischen Mitteilungen für Malerei.

mit künstlerischen und technischen Sachverständigen gepflogenen Beratungen eine Skala von Farben für die Ölmalerei zusammengestellt, welche sie als Normalfarben bezeichnet hat, und die erfahrungsgemäß sich als die zuverlässigsten und beständigsten den unvermeidlichen Einflüssen des Lichtes, der Luft und der Atmosphärilien gegenüber erwiesen haben, vorausgesetzt, daß sie ordnungsmäßig hergestellt, vollkommen rein bzw. naturrein und unverfälscht sind, und in rationeller Weise angewendet werden. Es sind dies folgende Farben:

Bleiweiß, Zinkweiß, Neapelgelb, Kadmiumgelb (dunklere Farbtönung), Indischgelb, gelbe und braune Ocker, Terra di Siena, gebrannte Ocker, rote Eisenoxydfarben, Zinnober, Krapp(Alizarin-)lack, Kobaltblau, Cölinblau, Kobaltgrün, Ultramarin, Pariser-, Berlinerblau, Chromoxydgrün, grüne Erde, Umbra, Asphalt, Mumie, Elfenbeinschwarz, Ruß.

Es sind dies die besonders für Ölmalerei zuverlässigsten, dauerhaftesten und untereinander verträglichsten Farben.

An der Kunstakademie in Berlin ist ebenfalls ein Versuchslaboratorium eingerichtet.

Auch der deutsche Malerbund veranlaßt seine Mitglieder, der Beschaffenheit des Materials eine größere Aufmerksamkeit zuzuwenden und hat in dem Laboratorium des Chemikers Dr. Amsel in Kiel eine Zentraluntersuchungstelle errichtet.

Die neuerdings zur Verbreitung der Ostwaldschen Farblehre in Dresden gegründete Deutsche Werkstelle für Farbkunde wird ebenfalls auf diesem Gebiete zu wirken berufen sein.

Was hier im allgemeinen über die Ölmalerei gesagt wurde, gilt auch für alle anderen Maltechniken, zu denen wir uns im folgenden nunmehr wenden.

Im Gegensatze zur Ölmalerei steht

b) **Die Wassermalerei**[1],

welche wiederum sowohl für handwerksmäßige als für künstlerische Zwecke sich eignet, und deren Farben in sehr vielseitig zusammengesetzten Mischungen für die verschiedensten Zwecke Verwendung finden. Zur Wassermalerei werden die Farben mit wässerigen Bindemitteln angerieben oder angemischt, d. h. also malfertig gemacht, und gegebenen Falles mit Wasser verdünnt.

Die einfachste Form der Wassermalerei, die ausschließlich zu künstlerischen Zwecken ausgeübt wird, ist die Aquarellmalerei. Als Bindemittel dient hier für die Farben eine Lösung von Gummi arabicum in Wasser und je nach den vorwiegend zur Verwendung gelangenden Farben unterscheidet man die eigentliche Aquarellmalerei im engeren Sinne, bei welcher vorwiegend lasierende

[1] Kiesling. Wesen und Technik der Malerei.

Farben, und die Guaschmalerei, bei der im wesentlichen Deckfarben dienen; doch werden auch beide Methoden in einem Bilde vereinigt. Die Aquarellmalerei hat den Nachteil, daß einmal stehende Farben eine Übermalung nicht gestatten, denn die Farbpartikelchen werden in einer Schicht ihres Bindemittels auf dem Malgrund festgehalten, die auch nach dem Auftrocknen in Wasser löslich bleibt. Der Farbwert ändert sich beim Trocknen, besonders bei stark gedeckten Stellen ziemlich erheblich, indem die Farbtönung stumpfer und weniger tief wird.

Als Zusatz zu den Aquarell- und Guaschfarben verwendet man geringe Mengen von verdünnter Ochsengallelösung, welche den doppelten Zweck erfüllt, die Benutzung des Malgrundes (Papier usw.) zu erleichtern, besonders wenn er etwas fettig ist, und anderseits das Zusammenfließen der Wasserfarben zu kleinen Tröpfchen zu verhindern. Die Ochsengalle wirkt dabei in dem Sinne, daß sie die sehr große Oberflächenspannung des Wassers, vermöge deren es das Bestreben hat, zu Kugeln zusammenzufließen, aufhebt.

Neben Gummi arabicum nimmt man als wasserlösliche Bindemittel auch Dextrin, Tragant, Eiweiß, Honig für die Aquarell- und Guaschfarben und benennt die Farben demgemäß. Insbesondere für die handwerksmäßige Verwendung, als auch für die bessere, und selbst künstlerische Dekorationsmalerei, dient aber vorwiegend Leimfarbe. Neben Leim in der Form des gewöhnlichen Kölnerleims wird auch dessen höchst gereinigte Form, die Gelatine, und für künstlerische Zwecke auch die Hausenblase zu Farbenbindemitteln verarbeitet. Da der Leim in kaltem Wasser nur quillt, sich nicht löst, so muß er gekocht werden, und zwar so lange, bis das Vermögen beim Erkalten zu gelatinieren nicht mehr besteht. Aber man arbeitet auch mit heißen Leimfarben oder kocht auf dem Sandbade, nicht über freiem Feuer, den Leim mit Essigsäure oder Salpetersäure, auch Zinkvitriol, um das Gelatinieren zu vermeiden (flüssiger Leim), in welchem Falle allerdings die Verwendung von Farben, welche gegen Säuren empfindlich sind (Bleiweiß, Ultramarin), ausgeschlossen ist. Die sogenannten Pereiraschen Farben sind mit Hausenblase-Essigsäurelösung zubereitet.

Am besten geeignet ist Haut- oder Lederleim, der aber nicht feucht sein und keinen fauligen Geruch aufweisen darf. Der dunkle Tischlerleim kann nur für dunkle Farben, deren Tönung er nicht stört, Verwendung finden. Um das Faulen dünner Leimlösungen oder angemachter Leimfarben zu vermeiden, setzt man Salizyl- oder Karbolsäure zu.

Als Leimersatzmittel kommen Kunstleime — Kaltleime —, die meist Pflanzenleime sind, in den Handel. Von diesen ist besonders der aus Kartoffelstärke hergestellte Kleister, namentlich, wenn er noch mit Leim gemischt wird, recht gut brauchbar. Auch die übrigen Kunstleime sind meistens Stärkepräparate.

Das Auftreten von Leimflecken und das Abblättern der Malerei erfolgt — abgesehen von der Verwendung ungeeigneter Leimsorten — bei Anwendung zu stark mit Leim versetzter Farben oder wenn auf ungeeignetem Untergrund gemalt wurde. Der Malgrund soll besonders von allen alten Leimanstrichen befreit und mit Seifenwasser abgewaschen werden. Auch da, wo der Leimfarbenanstrich stärkerer Erhitzung (Essenwände usw.) ausgesetzt ist, blättert er ab. Gipswände und Decken grundiert man für die Leimmalerei mit einer starken Alaunlösung, der etwas Leimlösung zugesetzt wird.

Aquarellfarben kommen in trockener Form, in Gestalt kleiner Ziegel, Scheiben usw. (Tusche) oder in halbflüssigem Zustande (moist colours) in Näpfchen oder Tuben abgefüllt in den Handel. Zur Erhaltung des halbflüssigen Zustandes, um also das Eintrocknen in den Näpfchen zu vermeiden, ist diesen Farben ein Glyzerinzusatz gegeben. Im allgemeinen sind alle Farben geeignet, als Aquarellfarben verwendet zu werden, unter Beobachtung der bei säurehaltigen Bindemitteln angedeuteten Ausnahmen.

Um dem bereits erwähnten Mangel, daß sich Wasserfarben nicht übermalen lassen, weil sie löslich bleiben, abzuhelfen, hat man verschiedene Wege eingeschlagen. Eiweiß wird, dünn aufgetragen und dem Licht ausgesetzt, von selbst schwer löslich. Setzt man ihm oder Lösungen von Leim, Gummi, Dextrin, d. h. also auch den in solchen Lösungen angeriebenen Farben usw. eine ganz schwache Lösung von doppeltchromsaurem Kalium zu, so werden die mit den genannten Lösungsmitteln zubereiteten Farben gänzlich unlöslich in Wasser. Auch kann man die feuchte Malerei mit Dämpfen von Formaldehyd (als Formalin im Handel) zu gleichem Endzweck behandeln.

Zu den Wasserfarben gehört auch die chinesische Tusche, welche aus einem Gemisch von Leder- und Fischleim besteht, in welches ein sehr feiner Lampenruß mit sonstigen Zusätzen, welche ebenso, wie das Verfahren der Fabrikation Geheimnis sind, sehr homogen eingeknetet ist. Zur Parfümierung werden Kampfer und Moschus zugesetzt.

c) **Die Temperatechnik**[1].

Mit Tempera (von temperare — mischen) wird ursprünglich jedes Farbenbindemittel bezeichnet, im Laufe der Zeit hat sich aber dieser Begriff stark verwischt und heute wird er für mancherlei Methoden angewendet, ohne daß man ihn in bestimmter Weise umschreiben und charakterisieren könnte. Die Temperatechnik ist der Tummelplatz des modernen Geheimmittelwesens in der Malerei.

Im allgemeinen versteht man heute unter Tempera solche Bindemittel, welche sich in frischem Zustande mit Wasser verdünnen lassen, ohne daß sie gerade eine vollkommene Lösung ergeben

[1] Eibner, Öl- und Temperamalerei Techn. Mitteilungen fur Malerei XXII. — Daselbst Bössenrot und andere XXXVII.

müssen; die aber, wenn sie mit der Farbe auf den Malgrund aufgetrocknet sind, sich nicht mehr in Wasser lösen und das Übermalen getrockneter Stellen gestatten. In gewissem Sinne gehören also auch die mit doppeltchromsaurem Kali oder Formaldehyd behandelten Leim-, Eiweiß-usw.-farben, die wir unter den Aquarellfarben schon erwähnten, hierher.

Flüssige und mehr oder minder feste Stoffe, welche sich mit Wasser zu einer gleichartigen Flüssigkeit mischen lassen, ohne in Lösung zu gehen, bilden eine Emulsion mit dem Wasser. Das Bestehen einer solchen Emulsion ist ein charakteristischer Zustand für die Temperafarben. Eine solche Emulsion stellt z. B. die Milch dar, welche ebenfalls als Zusatz zu Farbenbindemitteln verwendet worden ist.

Die Lechnerschen Öltemperafarben, deren Gebrauch und Vorzüge in einer eigenen Broschüre behandelt sind, haben besonders die hervorragende Eigenschaft, daß bei ihnen das Nachdunkeln, wie es bei den Ölfarben meistens der Fall ist, nicht stattfindet. Sie trocknen ferner nicht allzu rasch und zwar matt, also ohne Glanz auf. Diese Lechnerschen Farben sind ferner von vorzüglicher Deckkraft und Tiefe und geben besonders nach dem Firnissen außerordentlich satte und klare Töne. Sie sind auf jeden Grund anwendbar und als Ersatz für die gewöhnlichen Ölfarben gut bewährt.

Bei der Eitempera wird das Eigelb, welches ein farbloses Öl, das Eieröl, bereits in einer Emulsion enthält, mit Leinöl innig zusammengerührt und geschlagen. Diese Mischung gibt in Wasser eine haltbare und beliebig zu verdünnende Emulsion, welche als Farbenbindemittel dienen kann und in der optischen Wirkung den Ölfarben sehr nahe kommt. Bei der Eitempera wird zuweilen auch das Eiweiß mitverwendet, und eine flüssigere Beschaffenheit des Bindemittels erzielt man durch Zusatz von etwas Essigsäure und Durchseihen des innigen Gemisches durch ein Tuch, um die freien Zellhäutchen abzuscheiden. Die Eitempera ist nicht lange haltbar und bei ihrer Zersetzung entweicht der im Eiweiß enthaltene Schwefel in Form von Schwefelwasserstoff. Es ist daher die Verwendung von Blei-, Quecksilber- und Kupferfarben bei der Eitempera zu vermeiden. Die Eitemperafarben trocknen mit Halbglanz, d. h. ihr Glanz ist geringer als der der Ölfarben, übertrifft aber die matt auftrocknenden Wasserfarben.

Leim als Bindemittel, welches auch als Leimtempera bezeichnet wird, haben wir schon erwähnt; als wichtige Tempera ist aber noch das Kaseïn zu erwähnen. Kaseïn ist der in der Milch gelöst enthaltene Käsestoff, welcher aus der Magermilch durch geringen Säurezusatz ausgeschieden wird. Behandelt man Kaseïn mit Wasser und Alkalilauge oder kohlensaurem Ammoniak, Kalkwasser, Boraxlösung, so entsteht ein dicker klebriger Kaseïnleim, der nicht gelatiniert, ebenfalls als Farbenbindemittel dienen kann und nach dem

Eintrocknen nicht mehr wasserlöslich ist. Malt man mit Kaseïnleim auf frisch verputzte Mörtelwände, so entsteht die für Wandgemälde wohlgeeignete Käsekalktempera, welche durch namhafte Künstler ausgeübt wird, aber sich nur für Innenräume eignet, da die Bilder im Freien den Witterungseinflüssen gegenüber doch nicht genügend widerstandsfähig sind. (Gerhardtsche Kaseïnfarben.)

Indem man nun die geschilderte Ei-, Leim- und Kaseïntempera, oder auch Gummischleim oder Eiweiß mit Leinöl, Mohnöl, Nußöl, flüssigem Harz, fettem Kopallack, Kanada- oder Kopaivabalsam, Terpentin usw. innig zusammen vermischt und verrührt, erhält man eine Emulsionstempera, welche, beliebig mit Wasser verdünnt, verarbeitet werden kann und sehr dauerhaften und lebhaften Farbenauftrag ermöglicht. Man sieht also, daß die Temperafarben von einer außerordentlich verschiedenartigen Zusammensetzung sein können, und ebenso ist die Anwendung fast überall möglich. Man malt mit entsprechend zubereiteten Temperafarben auf Papier, Holz, Malleinwand, Seide, auf Ölgrund, auf Leimgrund, auf abgebundenen und auf frischen Kalkputz.

In der Temperaemulsion ist nach dem Auftrocknen das Farbkorn in einer doppelten Weise durch zwei Bindemittel, das ölige und das wasserlösliche, gebunden, deren Eigenschaften sich zu einer besonderen Zähigkeit ergänzen infolge einer wabenartigen Struktur. Dem Reißen der Malerei ist damit in hohem Grade vorgebeugt.

Die fertig angeriebenen und in Tuben abgefüllt in den Handel kommenden Künstlerölfarben sind meistens als reine Firnisfarben — nicht oder selten in Temperamischungen — zubereitet. Um einer Trennung des Farbmaterials von dem Firnis, also einer Entmischung und Absetzung (Sedimentierung) der festen Farbe vorzubeugen, müssen dem Öl — besonders bei spezifisch schweren Farben — verdickende Zusätze gegeben werden, z. B. Wachs, Harz usw., welche beim Malfertigmachen der Farbe zu berücksichtigen sind.

d) **Die Mineralmalerei**[1].

Bei der Mineralmalerei werden nur mineralische Farben und Bindemittel in Anwendung gebracht, sie dient ausschließlich monumentalen Zwecken und umfaßt die Freskomalerei, die al secco-Malerei und die Stereochromie. Bei allen diesen Techniken handelt es sich gewissermaßen auch noch um Wassermalerei, weil überall das Wasser als Verdünnungsmittel verwendet wird.

Die Freskomalerei ist, trotz ihrer umständlichen und die malerischen Ausdrucksformen sehr beschränkenden Ausführung, eine

[1] Kiesling. Wesen und Technik der Malerei. — Eibner. Freskomalerei. Südd. Malerzeitung 1908. — Berger. Ebenda. — Cremer. Vollständige Anleitung zur Freskomalerei 1891.

der ältesten Techniken (Pompejanische Wandmalereien). Sie beruht darauf, daß die mit reinem Wasser angeriebenen Farben auf eine Fläche von frischem Kalkmörtel (al fresco) aufgetragen werden und, indem sie einerseits etwas in die Mörtelfläche eindringen, anderseits von der effloreszierenden Kalkschicht überdeckt werden, mit dem Abbinden des Mörtels an der Luft sich in diesem fest einlagern. Kalk-(auch Luft-)mörtel besteht aus dem Kalkbrei des abgelöschten Kalkes, der mit Sand gemischt ist. Dieses Gemenge verliert an der Luft zunächst seinen mechanisch festgehaltenen und chemisch gebundenen Wassergehalt, indem das Kalkhydrat durch Aufnahme von Kohlensäure aus der Luft in Calciumcarbonat übergeht, dabei fest wird und mit dem Sande zu einer harten Schicht auftrocknet. Während dieses Erstarrungsvorganges dringt das im Innern der Schicht befindliche Wasser, welches Calciumhydroxyd gelöst enthält, an die Oberfläche und lagert hier eine dünne Kalkschicht von kohlensaurem Kalk auch oberhalb der etwas in die Mörtelschicht eingedrungenen Farben ab. Die Folge davon ist, daß die Farben in trockenem Zustande etwas heller als beim Auftrag erscheinen, worauf der Maler Rücksicht zu nehmen hat, und ebenso muß er bei der Auswahl seiner Farben beachten, nur solche zu berücksichtigen, welche vollkommen kalkecht, d. h. der alkalischen Wirkung des Calciumhydroxydes gegenüber beständig sind, und den Einflüssen von Licht und Luft widerstehen. Die Auswahl der Farben für die Freskomalerei ist daher eine auf wenige Arten beschränkte, es kommen wesentlich Erdfarben (Ocker, Umbra, Terra di Siena), Eisenoxyde, Rötel, grüne Erde, Kobaltfarben, daneben auch Ultramarin, Neuwiederblau und Zinnober in Betracht. Von Teerfarben werden Briliantgrün, Malachitgrün, Naphtholgrün, Naphtholgelb S, Azarinrot S und andere verwendet.

Die Technik wird in der Weise ausgeübt, daß eine gut ausgetrocknete, vor allen Dingen kein Grundwasser aufsaugende Mauer zunächst mit zwei dünnen Mörtelschichten, die eine nach der anderen gut austrocknen müssen, belegt wird. Die dritte, oberste Schicht stellt den eigentlichen Malgrund (Intonaco) dar, und von dieser wird immer nur so viel Material angemacht und auf das Mauerwerk aufgebracht, als der Künstler innerhalb einiger Stunden bemalen kann. Sobald das heraussickernde Wasser den in ihm gelösten Kalk in Form einer Kristallhaut auszuscheiden beginnt, ist der Malgrund nicht mehr brauchbar. Es muß also die am Schluß der Tagesarbeit etwa noch unbemalt vorhandene Fläche entfernt werden, und ebenso sind etwaige Korrekturen in der Malerei nur in der Weise möglich, daß man das betreffende Stück der Fläche aus dem Bilde heraushaut, neu mit Malgrund belegt und frisch bemalt. An heißen Tagen ist der Malgrund nur bis etwa 4 Stunden nach dem Auftragen bearbeitungsfähig, an kühlen und feuchten Tagen bis zu 8—10 Stunden lang. Die Gesamtdicke des Bewurfes beträgt 4—5 cm, zuweilen aber auch nur 2 cm. Zur Mörtelbereitung darf kein frisch gelöschter Kalk

genommen werden, im Gegenteil, je länger der Kalkbrei (2—3 Jahre) in der Grube gelagert hat, um so besser ist er, da aus lange gelagertem Kalkbrei die gelösten Salze (Sulfate), welche der Malerei schädlich sind, ausgelaugt worden sind. Der Sand muß tonfreier Quarz- oder Marmorsand sein und vorher mit Wasser geschlämmt (gewaschen) werden. Das Mengenverhältnis von Kalkbrei zu Sand richtet sich nach der Fettigkeit des ersteren und schwankt zwischen 1 : 2—4.

In milderen Klimaten sind Freskomalereien dauerhafter als bei uns, wo der Frost von sehr nachteiliger Wirkung ist. Fresken auf nach der Wetterseite gelegenen Wänden gehen schnell zugrunde. Zu bevorzugen sind nach Osten zu gelegene Mauern, und noch besser solche, die in Hallen oder überdachten Höfen gelegen sind.

Die al secco-Malerei arbeitet mit Mineralfarben auf glatt abgeputztem, trockenem Kalkmörtelgrund, sie ist bequemer und leichter als die al fresco-Malerei, gibt aber keine so haltbaren und widerstandsfähigen Bildwerke und eignet sich daher zur Anwendung im Freien überhaupt nicht.

Die Sgrafittotechnik, welche hier zu erwähnen ist, ist keine Malerei im eigentlichen Sinne. Bei ihr wird eine dunkelbraun oder schwarz gefärbte Schicht mit einer hellen, weißen Mörtelschicht überzogen, auf welche eine Zeichnung aufgetragen wird. Durch Einritzen und Ausspachteln der hellen Schicht kommt der dunkle Untergrund heraus und läßt das Bild in die Erscheinung treten.

Die gewöhnlichen Kalkanstrichfarben für Häuser, Mauern usw. sind einfacher Weißkalk, der durch Zusatz alkalibeständiger Farben gefärbt und mit Wasser streichfertig angemischt ist.

Als Kaltwasserfarben kommen für den gewöhnlichen Anstrich Farben in den Handel, welche entweder Silikat(Wasserglas-)präparate sind, oder eine Mischung von fertigem Farbpulver und trockenem, präpariertem Kasein darstellen. Sie können zur Tönung mit anderen Farbprodukten gemischt werden und erfordern für die Verarbeitung nur ein vorsichtiges, immer für den jeweiligen Tagesbedarf berechnetes Anmischen mit Wasser. Als trockener Anstrich gewähren sie den Anblick von matten Öl- oder Wachsfarben.

Die sogenannten Silikatfarben bestehen aus einer Grundfarbe, welche aus trockenem Natron- oder Kaliwasserglas, Bimsstein, gelöschtem und getrocknetem Ätzkalk, Leichtspat und Feldspat in feinster Pulverisierung zusammengesetzt ist und mit kalkbeständigen Farben bei Gebrauch angemischt wird.

Die Stereochromie wurde in der Mitte des vorigen Jahrhunderts von Fuchs und Schlotthauer in München erfunden und verwendet als Bindemittel für die Farben und den Malgrund das Wasserglas. Diese Technik ist nach den Erfindern besonders von Kaulbach gepflegt worden und neuerdings von Keim verbessert und sachgemäßer ausgestaltet, dessen Verfahren in der Schrift: „Die Keimsche Mineralmalerei" eingehend behandelt ist. In dieser neuen

Form ergibt die Stereochromie Bildwerke, welche an Dauerhaftigkeit der Freskomalerei entschieden überlegen sind. Es wird zunächst ein Untergrund von Zementkalkmörtel von 1½ cm Stärke auf die Ziegelmauer aufgebracht und dieser mit einem 3 mm dicken Malgrund belegt, welchen die Steingewerkschaft Offenstetten in München in gebrauchsfertigem Zustande zum Anmischen mit Wasser liefert. Untergrund und Malgrund sollen gut ausgetrocknet sein, bevor mit dem Malen begonnen wird. Um die beim Trocknen gebildete Haut von kohlensaurem Kalk, welche der Fixierung der Malerei durch Wasserglas hinderlich wäre, zu entfernen, wird die Oberfläche des Malgrundes mit verdünnter Kieselfluorwasserstoffsäure (Ätzflüssigkeit) wiederholt überstrichen und mit Wasser getränkt. Das gebildete Kieselfluorcalcium dringt in die Mörtelschicht ein und bildet später mit dem zur Fixierung aufgebrachten Kaliumsilikat (Wasserglas) unlösliche Verbindungen, welche die Haltbarkeit der Farben und des Mal- und Untergrundes bedingen. Die Farben sind mit Stoffen gemischt, welche die Entstehung solcher unlöslichen Verbindungen befördern, z. B. Magnesiumhydroxyd, Tonerdehydrat, Zinkoxyd usw. Während des Malens müssen die betreffenden Stellen des Malgrundes kräftig angefeuchtet erhalten werden; das fertige Bild läßt man dann gut austrocknen und fixiert es schließlich, indem man es mittels einer Handspritze mit einer eigens für diesen Zweck mit Ätzkali oder Ammoniak präparierten, heißen Wasserglaslösung wiederholt so lange bespritzt, als die Lösung noch eingesaugt wird. Das Fixieren hat bei trockenem Wetter zu geschehen. Darnach findet noch eine Behandlung mit Ammoniumcarbonat statt.

Die für dies Verfahren bestimmten Materialien liefert die genannte Fabrik. Es ist selbstverständlich, daß mit Rücksicht auf die chemischen Wirkungen der Kieselflußsäure, des Kalkes und des Wasserglases eine entsprechende Auswahl geeigneter Farben getroffen werden muß. Als Gelb wird Urangelb (Baryumuranat), als Rot das Chromrot in Mischung mit Mennige, als Blau das Kobaltblau, als Weiß Zinkweiß und Blanc fixe, dazu Zinkgelb, Ockersorten, violettes und braunes Eisenoxyd verwendet. Die Keimschen Farben werden in dickbreiigem Zustande geliefert und müssen mit Wasser verdünnt werden.

Die enkaustische Malerei der alten Griechen und Ägypter bestand in der Darstellung von Porträts auf Holz, Elfenbein und auch Stein mittels Wachs, das in der Masse an den bemalten Stellen gefärbt wurde. Man benützte dazu eine Art Spachtel, das Cestrum, und führte die Zeichnung erst nur in Schwarz aus, wobei Papyrusasche als schwarzer Farbstoff diente (monochrome Malerei), später ging man dann zur mehrfarbigen Ausführung (polychrome Malerei) über. Das für diese Malzwecke geeignetste Wachs soll das punische gewesen sein. Nach Plinius wurde das Wachs mit dem Pinsel kalt vermalt (also wohl in Form einer Lösung), darauf fand die

Zeichnung und Bemalung der Wachsschicht mit dem Cestrum statt, worauf durch Erhitzung die Farben in der Wachsschicht fixiert wurden. Später hat man die Farben in geschmolzenes Wachs eingerührt und mit diesem heißen Material gemalt. Die antiken Funde, besonders in Herkulanum und Pompeji, haben gezeigt, daß diese enkaustischen Malereien sich allen anderen Techniken gegenüber als die widerstandsfähigsten erwiesen haben und zum Teil heute noch in frischer Farbenkraft leuchten, während Fresken und andere Bildwerke längst zugrunde gegangen sind.

Man hat neuerdings versucht, dieses schon im frühesten Mittelalter seiner Umständlichkeit halber verlassene Verfahren wieder aufleben zu lassen, und Professor Cordenon hat flüssige Wachsfarben erfunden, die, mit Petroleum oder sonstigen Lösungsmitteln verdünnt, sich zu dauerhaften Malereien, selbst an den Wetterseiten von Gebäuden verwenden lassen sollen. Es wird auf Mörtelbewurf gemalt, der aber vorher mit einer besonderen Flüssigkeit vorzubereiten ist, die dann erst den richtigen Malgrund abgibt. Aber auch für die Tafelmalerei auf Bretter und die Staffeleimalerei auf Leinwand, Kartons, Papier ist das Verfahren zu verwenden, wobei jedoch kein fetter Grund, sondern ein solcher aus Kreide- oder Gipsleim dient.

Für besondere Zwecke hat man sich auch des Blutes von Ochsen und Schweinen als Farbenbindemittel bedient, das mit Wasser verdünnt und mit frischgelöschtem Kalk angeteigt einen besonders haltbaren und wasserdicht machenden Anstrich für Holz geben soll. Derartige Farbe wird besonders in China zum Anstrich von Kisten, die zum überseeischen Versand von Waren bestimmt sind, verwendet. —

Unter den Maltechniken ist als wichtig noch die Pastellmalerei zu erwähnen, welche sich von allen bisher behandelten dadurch unterscheidet, daß bei ihr die Farbe nicht in flüssigem Bindemittel mit dem Pinsel aufgetragen wird, sondern als festes Material durch Benützung von trockenen Stiften. Es wird auf diese Weise das Zeichnen und Malen eines Bildes in einen Arbeitsgang vereinigt. Die Handhabung der Pastellstifte geschieht in derselben Weise, wie die der Bleistifte, auf deren Herstellung einzugehen sich hier die Gelegenheit bietet.

Die älteren Maler haben zum Anlegen ihrer Zeichnungen wohl tatsächlich dünne Bleistangen benützt, im 17. Jahrhundert begann man, sich des Bleistiftes in seiner heutigen Gestalt zu bedienen, wenn auch die Verwendung des Graphites zum Schreiben und Zeichnen wohl weit älter sein mag. In Borrowdale in England wurde im Jahre 1664 eine Graphitgrube erschlossen, welche einen zum Schreiben besonders geeigneten Graphit lieferte, der außerordentlich hoch im Preise stieg und stark exportiert wurde, aber auch sehr bald erschöpft worden war. Im Jahre 1795 erfanden gleichzeitig Conté in Frankreich und Hardtmuth in Wien die Mischung, welche noch

heute in der Fabrikation verwendet wird, und alle künstlichen Mischungen, welche man bis dahin zusammengestellt hatte, verdrängte. Die modernen Bleistifte werden aus einer Mischung von feinstgeschlämmtem Ton mit ebenfalls feinstgeschlämmtem Graphit, die auf Mahlwerken innigst verrieben und in Trommeln geglüht werden, gefertigt. Diese Mischung kann je nach ihrer Zusammensetzung tiefer schwarz oder grauer, ebenso härter und weicher im Strich durch die Behandlung zubereitet werden. Die geschlämmten Mischungen werden in Zylinder eingefüllt, welche einen durchlöcherten Boden haben. Auf die plastische Masse wirkt ein Stempel, der sie in Form von dünnen Stangen durch die Bodenöffnungen herausdrückt. Die Stangen werden auf Bretter aufgefangen, unter Luftabschluß je nach Bedarf mehr oder minder stark geglüht und dann in die Holzhülsen eingefaßt. Graphit wird gegenwärtig aus Ceylon, den Vereinigten Staaten von Nordamerika und Großbritannien bezogen.

Wenn man in der Tonmischung den Graphit durch Zinnober, Berlinerblau, Ultramarinblau, Grünerde und andere Mineralfarben, oder auch durch Farblackgemische ersetzt, so entstehen die Buntstifte, Pastellstifte, deren Farbenabstufungen also unbeschränkt sind. Um die Bindung vollkommener zu machen, wird den Pastellstiften unter Verringerung des Tongehaltes ein Zusatz von Gummi arabicum-, Leim-, Hausenblaselösung gegeben.

Die Farbenaufträge der Pastellmalerei haften also nur rein mechanisch auf der bemalten Fläche, da wohl die Farbmasse in sich durch ein Bindemittel, nicht aber durch dieses mit dem Malgrund zusammengehalten wird. Durch Stoßen, Reiben, Klopfen könnte also der Farbenauftrag vom Malgrund entfernt werden, und um dies zu verhindern, überzieht man ein fertiges Pastellbild mit einer dünnen Harzlösung, einem schwachen spirituösen Lack, etwa einer einprozentigen Schellacklösung oder neuerdings mit einer Lösung von Zelluloid in Amylacetat, dem sogenannten Zaponlack. Auf diese Weise dauerhaft gemachte Pastellbilder sind vollkommen haltbar, und wenn zur Herstellung der Pastellstifte Farbstoffe verwendet wurden, welche gegen die Einwirkung von Licht, Luft und Feuchtigkeit beständig sind, so ist die Haltbarkeit der Bilder — sofern keine mechanischen Verletzungen in Betracht kommen — nur von der Dauerhaftigkeit des Materials, auf das gemalt wurde, abhängig. Insbesondere behalten die Pastellbilder dauernd ihre Farbenfrische, sie dunkeln nicht nach und stellen somit die dauerhaftesten Erzeugnisse der malerischen Technik dar. Der einzige Mangel der Pastellmalerei besteht darin, daß es nicht möglich ist, durchsichtige Lasuren herzustellen.

Ein bedeutender Vorkämpfer der Pastellmalerei ist Prof. Ostwald in Groß-Bothen, der sich in seinen schon erwähnten „Malerbriefen“ mit der Bedeutung und Ausführung dieser Technik ein-

gehend beschäftigt, und auch von ihm selbst ausgearbeitete Vorschriften zur Herstellung von Pastellstiften angibt[1].

Der Maler Raffaelli hat für die Technik der Pastellmalerei Ölfarben in Form von Malstiften erfunden, welche die Vorzüge der Ölmalerei mit der von rein technischen Verrichtungen unabhängigen Bequemlichkeit der Pastellmalerei verbinden. Diese Ölfarbenstifte enthalten die fertig angeriebenen Ölfarben in einer im Stift nicht eintrocknenden Teigform und die aufgetragenen Farben, welche eventuell durch Terpentinölzusatz verdünnt werden können, trocknen unverwischbar auf den Malgrund auf.

Wenn man einem Gemisch von Ton, mit oder ohne Graphit oder Ruß, trockene Teerfarbstoffe zusetzt, so entsteht die Schreibmasse der sogenannten Tintenstifte, mit denen man auf angefeuchtetes Papier wie mit Tinte schreiben kann, und deren Schrift auf hartem Papier kopierfähig ist.

Aus Mischungen von gewöhnlicher Schreibkreide, Ton und Mineralfarben oder Farblacken werden die bunten Kreiden hergestellt, mit denen für Unterrichts- und technische Zwecke mehrfarbige Zeichnungen auf schwarzen Tafeln hergestellt werden können.

e) **Die keramische Malerei.**

Das Gebiet der keramischen Malerei umfaßt die Glas- und die Porzellanmalerei, welche in ihrer Technik so hervorstechende Eigentümlichkeiten bieten, daß sie eine besondere Abart der Kunstmalerei ausmachen. Wenn wir oben sagten, daß die Pastellmalerei die dauerhaftesten Produkte liefere, so ist das mit der Einschränkung zu verstehen: soweit organische Bestandteile des Bildes (Leinwand, Holz, Papier als Malgründe) in Betracht kommen. Ein Produkt der keramischen Malerei ist durchaus anorganischer Natur und deshalb unbegrenzt haltbar, solange der bemalte Gegenstand nicht gänzlich zerbrochen oder zerstört wird. Bei der keramischen Malerei handelt es sich um die Herstellung gefärbter Gläser, das Farbmaterial muß also der Temperatur, welche beim Einbrennen der Farben in den Scherben oder auf das Glas eingehalten werden muß, widerstehen können. Es kommen also für diese Malerei — wozu auch die Emaillemalerei zu rechnen ist — nur mineralische Farben in Betracht, und auch unter diesen ist die Auswahl eine nicht sehr umfangreiche. Die Technik der keramischen Malerei besteht darin, daß die Bilder in Form von gefärbten Glasmischungen auf den Untergrund — Glas oder Porzellan — aufgetragen und bei entsprechender Temperatur fest damit verschmolzen werden. Ein solches gefärbtes Glas haben wir in der Smalte bei Behandlung der Kobaltfarben bereits kennen gelernt.

---

[1] Pastellfarbstoffe (Anfertigung). Farben-Ztg. 1920 I. — Über Pastelltechnik. Techn. Mittlg. f. Malerei XXXVII.

Die Farben werden mit einer Schmelzmasse, dem sogenannten „Fluß", feinstens gemischt, mit einem ätherischen Öl (Terpentinöl, Bergamotteöl, Nelkenöl, Lavendelöl usw.) und durch den Pinsel vermalt und langsam antrocknen gelassen. Die fertiggestellte Malerei wird sodann in die Brennöfen eingebracht und auf Temperaturen erhitzt, welche die Farbmischungen zum Schmelzen bringen, nicht aber die Glastafeln und das Porzellan, auf welche gemalt wurde. Die Flußmittel sind also leicht schmelzbare Glassorten, mit Zusätzen von Mennige, Borax, Kieselsäure. Während der Erhitzung verflüchtigen sich zunächst die als Bindemittel verwendeten Öle, die Farbe gibt mit dem Fluß dann eine homogene Schmelze und diese legt sich fest auf die bemalte Glasplatte an, so daß also ein untrennbares Ganzes aus dem Bilde und dem Malgrunde entsteht. Bei der Porzellanmalerei wird die Farbe auf das glasierte Porzellan aufgetragen und eingeschmolzen, da sehr viele Farben die Temperatur, bei welcher der Scherben gebrannt wird, doch nicht aushalten würden, ohne sich zu verändern. Doch gibt es auch sogenannte Scharffeuerfarben, welche auch unter Glasur aufgetragen und mit dem Scherben gebrannt werden können. Der Unterschied zwischen Glas- und Porzellanmalerei besteht im wesentlichen darin, daß erstere Farben erfordert, welche das Licht durchfallen oder doch wenigstens durchscheinen lassen — das fertige Bild ist durchsichtig —, während die Porzellanmalerei auf undurchsichtigen weißen oder auch gefärbten Malgrund erfolgt.

Als weiße Farben dienen Zinnoxyd und antimonsaures Kali. Gelb geben: Neapelgelb, Eisenoxyd, Bleichromat, Baryumchromat, Chlorsilber, Silberoxyd, Schwefelsilber mit Schwefelantimon; Rot: Eisenoxyd, ein Gemenge von Goldoxyd mit Zinnoxyd und Chlorsilber, Kupferoxydul; Schwarz: Platin-, Kobalt-, Mangan-, Uran-, Iridiumoxyd; Blau: Kobaltoxyd, Kaliumkobaltnitrit; Grün: Chromoxyd, Kupferoxydul und Eisenoxydul. Die keramischen Farben sind also im wesentlichen Metalloxyde, und diese ergeben vorwiegend die für die Glasmalerei nötigen durchsichtigen Farben, während die weniger verwendeten Metallsalze besonders für die opaken Effekte der Porzellanmalerei dienen.

Eine Anzahl Metalloxyde besitzen von vornherein diejenige Farbe, welche sie in dem fertigen Bilde geben sollen, in vielen Fällen entsteht diese Färbung aber auch erst durch den Schmelzvorgang, der die farbige Glasur ergibt. Dies ist z. B. bei Kobalt und Kupfer, bei der Gold-Zinn-Silbermischung und anderen mehr der Fall, wobei auch oft die Bestandteile des Flusses, da bei der Umsetzung mitwirkend, in Betracht gezogen werden müssen. Diese Farben werden Schmelzfarben genannt. Unter Frittfarben versteht man solche, welche mit dem Flußmittel durch Fritten zunächst in einen halbverglasten Zustand versetzt werden, bevor sie zur Malerei Verwendung finden können.

2. Farben für graphische Zwecke[1].

Außer den Bleifedern und Buntstiften, welche wir bereits behandelt haben, sind hierher die Tinten und Farben für die graphischen Techniken zu zählen, wie sie zu Schreib-, Zeichen- und Stempelzwecken, sowie für Buch-, Steindruck usw. dienen.

Die Farbstoffe, welche je nach den verschiedenen Gebrauchszwecken für die einzelnen graphischen Farben in Verwendung sind, rühren aus allen Gebieten der organischen und anorganischen Erzeugung her.

Wenden wir uns zunächst den Farbensorten zu, deren wir uns zum Schreiben mit der Hand im täglichen Gebrauche bedienen, den Tinten, deren Zubereitung eine außerordentlich verschiedenartige ist[2]. In ihnen kann die Farbe fertig — sei es gelöst oder suspendiert — enthalten sein, und trocknet in diesem Falle unverändert in den Schriftzügen auf. Dies ist z. B. bei den Mineralfarben — bei den meisten Teerfarben —, bei einigen Blauholztinten usw. der Fall. Andere Farbstoffe sind zwar in dem Tinten- oder Farbenerzeugnis schon sichtbar und fertig vorhanden, sie verändern sich aber nach dem Aufbringen auf Papier durch den Einfluß der Luft oder gewisser Papierbestandteile, wie dies bei den meisten Blauholztinten und einigen Teerfarbstoffen geschieht. Endlich ist in manchen flüssigen Tinten die färbende Verbindung nur vorgebildet, aber nicht fertig enthalten und entwickelt sich erst durch Luft- und Lichteinwirkung während und nach dem Trocknen, wie bei den Eisengallustinten, oder auch erst durch sekundäre Einwirkung von Wärme oder Chemikalien, wie bei den sympathetischen Tinten.

Schluttig und Neumann stellen für die Tinten auf Grund der praktischen Verwendung und der Zusammensetzung die folgende systematische Übersicht auf:

1. Eisengallustinten,
2. Blauholztinten,
3. Teerfarbentinten,
4. Hektographentinten,
5. Mineralfarbentinten,
6. Tinten mit natürlichen organischen Farbstoffen,
7. Autographie- (lithographische) Tinten,
8. Sympathetische Tinten,
9. Unzerstörbare Sicherheitstinten,
10. Stempel- und Schreibmaschinenfarben,
11. Zeichen- und Signiertinten.

Die unter 1, 2 und 3 genannten sind die allgemein verwendeten Schreibtinten, sie werden je nach ihrer Beständigkeit in zwei Klassen eingeteilt, von denen die erste im wesentlichen die Eisengallustinten als die beständigsten, sogenannten Normaltinten, umfaßt, welche

[1] Die Farbe im Buchgewerbe. Sonderheft des Archivs für Buchgewerbe und Graphik. 1920. — Valenta. Rohstoffe des graphischen Druckgewerbes. Halle 1914. — Ullmann. Enzyklopädie der techn. Chemie, Bd. VI.

[2] Walther. Tintenfabrikation. Chem.-Ztg. 1921.

im amtlichen Verkehr zur Anfertigung dauerhafter Urkunden allein verwendbar sind, während die zweite Klasse vielseitiger zusammengesetzte, aber weniger beständige Produkte enthält. Schreibtinten sind entweder Buchtinten, die fest auftrocknen und dann mehr oder minder unlöslich werden, oder Kopiertinten, welche eine Vervielfältigung der mit ihnen hergestellten Schriftstücke gestatten. In letzterem Falle handelt es sich um Tinten, deren Bindemittel und Farbstoff ganz oder zum Teil wasserlöslich auch nach dem Auftrocknen bleiben. Man unterscheidet Naßkopiertinten, welche in der Weise Vervielfältigungen liefern, daß die trockene Schrift mit einem angefeuchteten Kopierblatt überdeckt und auf die Blätter ein kräftiger Druck ausgeübt wird, währenddessen die oberflächlich gelöste Farbe der Schrift sich auf das feuchte Blatt durch teilweise Lösung überträgt, — und Trockenkopiertinten, welche entweder eine Zeitlang soweit feucht bleiben, ohne gerade verwischbar zu sein, daß sie Abzüge auf Kopierpapier geben, oder die auftrocknen und mit einem durch hygroskopische Substanzen in besonderer Weise vorbereiteten Papier kopierfähig sind.

Alle diese Tinten zum Schreiben sind wässerige Lösungen der betreffenden Farbmaterialien, denen als Bindemittel Gummi arabicum, Zucker, Dextrin zugesetzt wird, und deren Zusammensetzung oft eine recht vielseitige ist.

Die verschiedenen Tinten werden auch in Form von Pulvern oder Tafeln in den Handel gebracht und stellen dann ein inniges Gemenge aller festen Bestandteile der Tinte dar, welches, um gebrauchsfertig zu werden, nur in Wasser aufzulösen ist.

Zu den Kopiertinten im weiteren Sinne gehören die Hektographentinten, sie sind ausschließlich Lösungen von Teerfarbstoffen in einem Gemisch von Glyzerin, Wasser und Alkohol, zuweilen durch Essigsäure unterstützt, und ohne Bindemittel.

Die Schreibmaschinenfarben[1] sind als besonders konzentrierte Hektographenfarben anzusehen und werden auch als Ölfarben angefertigt. Ihre Herstellung, bei der die Art des verwendeten Bandstoffes von besonderer Wichtigkeit ist, wird als Geheimnis sorgfältig gehütet. Die Farben sind so konzentriert hergestellt, daß sie bei gewöhnlicher Temperatur dickflüssig bis plastisch erscheinen und die damit imprägnierten Stoffe nicht leicht abfärben. Öl- wie Wasserfarben sind kopierfähig, besondere Sorten können für die Übertragung auf den lithographischen Stein behufs Vervielfältigung verwendet werden.

Die neuerdings für die Massenvervielfältigung vielfach verwendeten Mimeographen- und Cyklostylefarben sind Fettfarben, deren Vehikel aus Gemischen von Vaseline, Mineral-, Lein-, Rüböl und ähnlichen Stoffen bestehen, während Farblacke, Ruß, Berliner-

---

[1] Über Schreibmaschinenfarben. Chem. Ztg. 1921.

blau usw. als färbendes, Ton, Gips, Schwerspat, Kieselgur usw. als beschwerendes Material dienen. Die Farben werden zu dünner Salbenkonsistenz angerieben, damit sie mit der Walze durch die Schrift, welche mit der Schreibmaschine auf Wachsblätter durchgeschlagen wird, auf das untergelegte Papier durchgedrückt werden können.

Mineralfarbentinten sind wenig im Gebrauch, meist nur für Luxuszwecke zum Schreiben auf dunkelfarbigem Papier. Weiße Tinte stellt man aus Zinkweiß, das in einer Schellackboraxlösung feinst suspendiert wird, her. Blaue Tinte ist eine Lösung von reinem Berlinerblau in Oxalsäure, oder aber wasserlösliches Berlinerblau. Grüne Tinte ergibt eine ammoniakalische Lösung von essigsaurem Kupfer (blaue Schrift, die grün wird) oder eine mit Alkohol reduzierte salz- oder schwefelsaure Lösung von Kaliumbichromat. Rote Tinten werden aus Zinnober und Mennige hergestellt, gelbe Tinten aus Auripigment, Gold- und Silbertinten aus echtem und unechtem Blattmetall und den Bronzepulvern in Mischung mit Gummi arabicum, Wasserglas, schwachem Dammarlack und ähnlichen Bindemitteln.

In ähnlicher Weise werden natürliche organische Farbstoffe (Indigo, Krapp, Cochenille, Kurkuma, Orlean, Safran, Gummigutt usw.), sowie auch Teerfarbstoffe (Eosin, Wasserblau, Säuregrün usw.) entweder direkt, oder nachdem sie vorher einem Lösungsverfahren unterworfen wurden, mit Gummilösung zusammen zu einer schreibfähigen Tintenflüssigkeit verarbeitet.

Autographische und lithographische Tinten sind überfettete Harz- und Wachsseifen. Sie haben die Aufgabe, diejenigen Stellen auf dem lithographischen Stein, welche später fette Farbe annehmen und Abdrücke auf das Papier übertragen sollen, beim Ätzen des Steins mit Salpetersäure unempfindlich zu machen, indem die fette Seifenschicht die wässerige Säurelösung abstößt, so daß also die mit der Tinte bedeckten Stellen unverändert in einem Zustande erhalten bleiben, in welchem sie die fette Lithographiefarbe annehmen, während die geätzten Stellen Wasser aufsaugen und Fettfarbe abstoßen. Die Hauptbestandteile dieser Präparate sind Seife, Wachs, Talg, Mastix, Schellack, Asphalt, Ruß, Rebenschwarz, Terpentin und ähnliche Substanzen. Die Herstellung guter lithographischer Tinten, Tuschen und Kreiden ist eine sehr umständliche und schwere Aufgabe; nur genaueste Kenntnis des Verlaufes der einzelnen Verrichtungen, langjährige Praxis und größte Aufmerksamkeit bieten Gewähr für die Erlangung wirklich brauchbarer Erzeugnisse.

Eine autographische Tinte wird z. B. in folgender Weise hergestellt: Wachs 110, Talg 30, Seife 40, Schellack 50, Mastix 40, Fichtenharz 10, Kienruß 30. Man schmilzt diese Substanzen in einem eisernen Gefäß zusammen, steigert sodann die Temperatur, bis sich unangenehm riechende Dämpfe entwickeln, und gießt die Masse ent-

weder in Formen oder bildet aus ihr durch Rollen auf einem flachen Stein Zylinder, welche beim Gebrauch in einer glatten Porzellanschale mit Wasser abgerieben werden müssen.

Die lithographischen und autographischen Tinten sind also Emulsionen in schreibfähiger Verdünnung, mit welcher die Originalhandschrift („Autographietinte") von Papier auf den Stein übertragen wird. Lithographische Kreide und Tusche dienen zum Zeichnen und Malen direkt auf den Stein, sie stellen gewissermaßen die konzentrierten Tinten in fester Form dar.

Sympathetische Tinten sind solche, deren Schrift auf dem weißen Papier nach dem Schreiben und Auftrocknen zunächst nicht sichtbar ist. Erst durch eine besondere Behandlung mit chemischen Lösungen, Belichten, Befeuchten, Erwärmen usw. treten die Schriftzüge in die Erscheinung, und zwar je nach der verwendeten Salzlösung in verschiedenen Farben. Da es sich hierbei eigentlich nur um Spielereien ohne praktische Bedeutung handelt, sei hier nicht weiter auf diesen Gegenstand eingegangen. Die wirksamen Bestandteile sind Lösungen von Metallsalzen (Kobalt, Eisen usw.).[1]

Unzerstörbare Sicherheitstinten enthalten neben anderen Farbstoffen zumeist Kohle in Form von Ruß oder Braunkohle. Da die Kohle sich nicht in wässerigen oder anderen Flüssigkeiten löst, auch nicht in das Papier eindringt, sondern nur oberflächlich auftrocknet, so sind auch die Bindemittel (Gummilack, Schellack in Borax gelöst und ähnliche) besonders ausgewählt. Anilinschwarz und Lösungen von Gold-, Silber-, Platin-, Palladium-, Iridium-, Kupfer- und Vanadinsalzen, aus welchen durch Reduktion die betreffenden Metalle im Papier und in Stoffen, z. B. Leinen, ausgeschieden werden, bilden das Material zu unzerstörbaren Tinten.

Stempelfarben sind entweder für Metallstempel bestimmt und dann meist Öl- oder Fettfarben, oder sie sind für Gummistempel bestimmt und dann Wasserfarben.

Zu den ölhaltigen Stempelfarben können sowohl Mineralfarben als auch die öllöslichen Fettfarben angewendet werden. Die ersteren werden mit gekochtem Leinöl oder auch Nuß-, Mohn-, Rüb-, Olivenöl angerieben und zu stempelfähiger Konsistenz verdünnt. Die letzteren bestehen meistens aus Teerfarbstoffen in einer Lösung von Glyzerin, Dextrin und Wasser. Man kann jedoch auch Ruß, Berlinerblau usw. für diese Zwecke verwenden. Die wässerigen Stempelfarben sind Lösungen von Teerfarbstoffen in Wasser, Glyzerin mit Zusätzen von Alkohol, Essigsäure usw.

Waschechte Stempelfarben enthalten in wässeriger Lösung Silbernitrat oder Anilinchlorid und Kupfersulfat. Die Tiefe der schwarzen Farbe entwickelt sich erst nach dem Eintrocknen durch den Einfluß von Luft und Licht, oder auch bei der Wäsche durch die Seife.

---

[1] Sympathetische Tinten. Chem. Ztg. 1920.

Bunte einfache Stempelfarben, die wirklich waschecht wären, gibt es nicht.

Fleischstempelfarben sind aus unschädlichen Farbstoffen: z. B. Blauholzextrakt mit Glyzerinlösung oder fettlöslichen Teerfarbstoffen mit Harzlösungen in flüchtigen Lösungsmitteln (Benzin) hergestellt. Auch andere Teerfarbstoffe dienen diesen Zwecken.

Zeichen- und Signiertinten und -farben werden für die verschiedensten Zwecke und Gebrauchsweisen in fester und flüssiger Form, aus organischen und unorganischen Farbstoffen mit öligen und wässerigen Bindemitteln auf die mannigfaltigste Art zusammengesetzt. Da ihre Herstellung und Verwendung wesentlich Neues nach dem Behandelten nicht bietet, gehen wir hier nicht weiter darauf ein[1].

Von den graphischen Farben haben wir bisher nur die betrachtet, deren praktische Verwendung unmittelbar durch die menschliche Hand geschieht. Wir wenden uns nun zu denen, welche der Massenvervielfältigung durch die Druckerpresse des Typographen und Lithographen usw. dienen. Diese Farben sind — mit ganz wenigen Ausnahmen — sämtlich Fettfarben. Das färbende Material in ihnen ist für die schwarzen Farben fast ausschließlich der Ruß in seinen verschiedenen Abarten, während für die bunten Töne alle Körperfarben, anorganische wie organische, also chemische Mineralfarben, sowie Farblacke aus Pflanzen- und Teerfarbstoffen nutzbar gemacht werden können, sofern sie nur den höchstgespannten Anforderungen an die Feinheit des Kornes, welche eine vollkommen feine Vermahlung des Farbmaterials in den Vehikeln, d. h. den typographischen und lithographischen Firnissen gestatten muß, genügen. Für keine anderen Zwecke, selbst für die anspruchvollste Kunstmalerei nicht, muß eine so feine Verteilung des Farbkörpers in dem Bindemittel als Voraussetzung für eine zweckentsprechende Druckfarbe angenommen werden, als dies für die typo- und lithographischen Farben, selbst für die ordinärsten und billigsten unter ihnen, in der Tat der Fall ist. Und deshalb ist es begreiflich, daß eine ganze Anzahl der als Naturerzeugnisse gewonnenen Farben für die graphischen Zwecke gar nicht, und andere wiederum nur in beschränktem Umfange brauchbar sind.

Es wird dies jedem ohne weiteres einleuchten, der die bis zu fast künstlerischer Vollkommenheit gebrachte Feinheit und Zartheit der Bilderdrucke, welche der moderne Buchdruck, Steindruck und Lichtdruck und Kupferdruck liefert, kritisch betrachtet und sich an ihnen klar zu machen sucht, wie außerordentlich zart und seicht die Druckformen sein müssen, welche derartige Effekte auf das Papier zu bringen vermögen. Ganz besonders fällt dies bei den durch Lichtdruck hergestellten Bilderdrucken auf, deren Halbtöne, Schatten und Übergänge an Zartheit und Feinheit denen der Photographie,

[1] Lange. Tusche und Stempelfarben. Farben-Ztg. 1920/21; ferner Chem. Ztg. 1920.

mit deren Hilfe ja auch die Lichtdruckplatten gewonnen werden, gleichkommen.

Der graphische Druck wird als Hoch-, Flach- oder Tiefdruck ausgeführt. Zum Hochdruck gehören der Buchdruck und auch der Lichtdruck, bei ihnen ragt die abzudruckende Type oder Zeichnung erhaben über die Oberfläche der Druckplatte heraus, es werden also nur diese hervortretenden Stellen eingefärbt. Flachdruck ist der Steindruck, die zu druckenden Stellen des Steines ragen nicht über die ebene Steinfläche heraus, sie sind vielmehr nur so präpariert, daß sie die Fettfarbe annehmen, während die nicht abzudruckenden Stellen des Steines die Eigenschaft erhalten haben, fette Farben abzustoßen. Durch den Tiefdruck endlich werden die Kupferstiche, Stahlstiche, Radierungen usw. hergestellt. Die Zeichnung ist in die Metallplatte vertieft eingetragen. Beim Einreiben der ganzen Platte mit Farbe füllen sich die Vertiefungen, während die spiegelblank polierte Oberfläche der Platte nur wenig Farbe annimmt. Vor dem Abzug des Bildes werden die auf der glatten Fläche haftend verbliebenen Farbenreste durch sorgfältiges Abwischen entfernt. Für den Tiefdruck wird eine besondere Papiersorte verwendet, welche beim Durchgang durch die Presse in die Vertiefungen eindringt und die darin befindliche Farbe heraushebt.

Im Buchdruck unterscheidet man folgende Farbensorten: Illustrations-, Akzidenz-, Werk-, Zeitungsdruckfarben; die letzteren hauptsächlich, aber auch die anderen Sorten können für den Rotationsdruck besonders angefertigt werden.

Es ist leicht verständlich, daß für diese verschiedenartigen Verfahren die Farben auch voneinander abweichende Eigenschaften haben müssen. In der Tat ist das auch der Fall, aber im wesentlichen nur insoweit, als es sich um die Bindemittel handelt, während das Farbmaterial für alle Verfahren im allgemeinen das gleiche ist. Der Tiefdruck ist bezüglich der Kornfeinheit der Farben am wenigsten anspruchsvoll, für ihn können sogar Schwärzen (Rebenschwarz, Elfenbeinschwarz) in Verwendung kommen, welche aber z. B. im Buchdruck, selbst für die allergeringste Sorte der Zeitungsfarben, unbrauchbar sind.

Während die für die graphischen Techniken verwendeten Farben nahezu allen Gebieten der Farbindustrie entnommen werden können, ist die Auswahl der Bindemittel eine ziemlich beschränkte. Die hervorragendste Stelle nimmt auch hier das Leinöl ein, welches in Form von sogenanntem lithographischem Firnis, d. h. in durch Hitze eingedickter Modifikation allen graphischen Zwecken dient. Durch mehr oder minder langes und starkes Erhitzen wird das Leinöl zähflüssig bis gummiartig elastisch, wobei eine Anzahl von Abstufungen als Stärkegrade für die Firnissorten eingehalten wird. Je nachdem es die Technik erfordert, werden diese Firnissorten zum Anreiben der graphischen Farben ausgewählt und durch Zusätze von Verdün-

nungs-, Glanz-, Trockenmitteln usw. die Farben druckfertig gemacht.

Für bestimmte Zwecke des Buchdrucks, besonders für die Massen(Rotations-)drucke ist Leinölfirnis nicht anwendbar, weil die damit hergestellten Farben zu zähe und zu teuer sein würden. Für diese Zwecke treten Kompositionsfirnisse an seine Stelle, welche aus Harz, Harzöl, Mineralöl und anderen Surrogatstoffen zusammengesetzt sind.

Um Formulare und andere Vordrucke in kopierfähigem Druck herzustellen, bedient man sich der Kopierdruckfarben, das sind Wasserfarben, welche aus wasserlöslichen Teerfarbstoffen unter Zusatz von Glyzerin, Dextrin usw., also etwa nach Art von Kopierschreibtinten, nur in konzentrierter Form, zusammengesetzt sind. Diese Kopierdruckfarben sind neben den in neuerer Zeit eingeführten Tiefdruckrotationsfarben die einzigen in der graphischen Technik üblichen Wasserfarben. —

Den graphischen Farben nahe, in der Art ihrer Anwendung, stehen die Tapetenfarben, und diesen wieder die Farben, welche zur Buntpapierfabrikation dienen. Bei beiden handelt es sich um Wasserfarben, welche mit einem kleisterartigen Bindemittel aus Roggenmehl, Dextrin, Leim und ähnlichen Gemischen angemacht werden. Die für Tapetendruck bestimmten Farben werden, um eine leichtere Verarbeitung zu erzielen, meistens nicht in getrocknetem, sondern in in Wasser angeteigtem Zustande bezogen. Bei den Farben, welche auf nassem Wege gewonnen werden, entfällt daher der Trockenprozeß, und es ist nur darauf zu achten, daß die in nicht zu dickem Teig gelieferten Farben immer den gleichen bestimmten Trockengehalt besitzen. Das Auftragen der Farbenmuster auf die Tapeten geschieht durch hölzerne Walzen mit erhabenen Druckformen, welche letzteren auch aus Kupfer, Letternmetall oder elastischer Masse auf den Walzen befestigt sein können. Die Grundfarbe wird durch Filzwalzen über das Papier verstrichen. Besonders wertvolle Tapeten werden auch mit Ölfarben nach einem Steindruck-Rotationsverfahren hergestellt. Bei der Buntpapierfabrikation werden die Farben mit der Hand oder durch Maschinen mittels Pinsel, Bürsten, Schwämmen usw. auf das Papier aufgetragen, und dann in verschiedener Weise (glätten, mustern, prägen usw.) weiter behandelt. —

Auch die Zeugdruckerei ist an dieser Stelle zu erwähnen, deren umständliche und sehr verschiedenartige Technik hier allerdings nur kurz angedeutet werden kann. Das Auftragen der Farben geschieht durch viereckige Blöcke, durch Walzen oder durch Flachdruckformen, die von Hand oder durch Maschinen betätigt werden. Verwendet werden sowohl Körperfarben (Ultramarin, Chromgelb, Chromgrün) als auch gelöste Farbstoffe, wie die Pflanzen- und Teerfarbstoffe. In vielen Fällen findet eine Vereinigung des Stoffdruckes

mit der Färberei statt. Dies geschieht in der Weise, daß nicht die fertige Farbe aufgedruckt wird, sondern nur ein zu ihrer Bildung dienender Bestandteil. Es ist in solchem Falle der Stoff entweder vor oder nach dem Druckprozeß mit einer Lösung zu behandeln, welche den oder die übrigen, zur Bildung des Farbstoffes nötigen Bestandteile enthält, so daß sich dann die fertige Farbe in der Faser des bedruckten Stoffes entwickelt (z. B. Berlinerblau, Chromgelb usw.). Auch die Methode der Farblackgewinnung kann hier Platz greifen, indem der Stoff etwa als Substrat fungiert und die Stellen, welche bedruckt werden sollen, mit dem Fällungsmittel bedruckt (gebeizt), und dann mit dem Teer- oder Pflanzenfarbstoff behandelt werden.

Als Bindemittel für die Körperfarben wendet man auch Firnis und Eiweiß an, bei letzterem findet ein Dämpfen des fertigen Druckes statt, wobei die Befestigung der Farbe auf den Stoff durch Gerinnen (Koagulieren) des Eiweißes geschieht.

Das verwendete Eiweiß kann sowohl frisch aus Hühnereiern entnommen werden, als auch das aus Blut gewonnene Albumin sein, dem auch Stärke, Gummi und Tonerdehydrat zugemischt werden können. Ebenso sind Kaseïn und Kleber als Fixierungsmittel in Verwendung. Ersteres löst sich nur in alkalischen Flüssigkeiten, letzterer in alkalischen und sauren Flüssigkeiten. Die Auswahl der Farben bleibt natürlich dann auch auf solche beschränkt, welche diesen Einwirkungen gegenüber unempfindlich sind.

Bei dieser Form der Anwendung von Körperfarben zum Stoffdruck findet, wie beim graphischen Druck oder wie beim gewöhnlichen Anstrich in der Mehrzahl der Fälle natürlich nur ein oberflächliches Auftragen und Festhalten der Farbe durch das Bindemittel statt.

Am häufigsten wird der Stoffdruck auf Kattun ausgeübt, aber auch Leinwand, Wolle und Seide werden bedruckt. In den Fällen aber, wo es sich nicht um die Entwicklung der Farbe in oder auf der Faser oder um das Niederschlagen des Farbstoffes in der Form eines Farblackes handelt, sind die bedruckten Stoffe nicht immer haltbar, d. h. die aufgedruckten Muster lassen sich zuweilen durch mechanische und schwache chemische Einwirkungen, z. B. durch das Waschen mit Seife, entfernen.

Selbstverständlich sind aber auch nicht alle Farblacke, in dieser Form verarbeitet, waschecht, sondern nur eine geringe Anzahl.

Im vorstehenden haben wir eine allgemeine Übersicht über die Anwendungsweise der Farben erhalten, die sie innerhalb derjenigen Form der praktischen Nutzbarmachung erfahren, welche wir im weiteren Sinne als Malerei auffassen können. Es versteht sich aber von selbst, daß innerhalb dieser Gebrauchsformen sehr viele Abweichungen und Anpassungen an bestimmte Zwecke bestehen, welche durch das Erreichen bestimmter künstlerischer, technischer, sanitärer Effekte bedingt sind. Ebenso wie die künstlerischen Maltechniken

unterschieden sind, je nachdem, ob das Bildwerk ein Gemälde für eine Galerie oder ob es zum Schmuck der Außenwände eines Gebäudes bestimmt ist, so ist dies auch beim handwerksmäßigen Betrieb der Fall. Sollen Türen und Fenster, Decke und Wandtäfelung in einem Hause, Möbel, Geschirre usw. bemalt oder mit Farben dekoriert werden, so ist die Auswahl der Farben und Bindemittel eine andere, als wenn es sich um den Anstrich und die Dekoration der Außenwände eines Hauses, um den Anstrich von Kutschen, Eisenbahnwagen, Schiffen usw. handelt, welche der Einwirkung der Atmosphärilien dauernd ausgesetzt sind. Im allgemeinen wird hier allerdings auch das Bindemittel, welches die Farbe auf dem bemalten Gegenstande festhält, besonders in Betracht kommen, und man wird bedacht sein müssen, dieses mit Rücksicht darauf auszuwählen und zusammenzusetzen, daß es einmal sich möglichst fest mit dem Malgrund (Holz, Metall, Stein) zu vereinigen vermag, und anderseits den verschiedenen darauf einwirkenden Einflüssen (Feuchtigkeit, Sonnenbrand, verunreinigte Luft usw.) standzuhalten geeignet ist.

Anderweitige Verwendungen.

Auch vom hygienischen Standpunkt aus muß für gewisse Zwecke eine Auswahl der Farben stattfinden, welche für verschiedene Gewerbe durch die schon genannten gesetzlichen Bestimmungen festgelegt worden ist. Wie schon erwähnt, ist die Anlage einer Farbenfabrik von einer besonderen Genehmigung abhängig, aber auch der Handel mit Farben ist besonderen Gesetzen und Verordnungen unterworfen. Insbesondere müssen Stoffe, Tapeten usw., welche zur Innenausstattung bewohnter Räume dienen, und Farben, welche zum Bemalen von Spielwaren, Genußmitteln (Zucker- und Konditorwaren) dienen, frei von schädlichen Bestandteilen sein, auch die Farben, welche zum Bedrucken von Einwickelpapier für Nahrungsmittel verwendet werden, müssen dieser Vorschrift entsprechen.

Als Wurstfarbe dienen Azofarbstoffe, denen aber ein Desinfiziens (Borsäure, Formalin) zugesetzt werden muß, damit nicht bei Zersetzung des Fleisches durch den sich entbindenden Wasserstoff Reduktion und Entfärbung des Farbstoffes eintritt. Als Käsefarbe verwendet man Orlean und Curcuma in alkalischer und alkoholischer Lösung, welche in kleiner Menge der zu verarbeitenden Milch zugesetzt werden. Als Butterfarben werden Orlean, Safransurrogat und Teerfarbstoffe benützt.

Farben, mit denen Öfen, Heizelemente, Lokomotivkessel und ähnliche Gegenstände, welche dauernd auf hohen Temperaturen erhalten werden, anzustreichen sind, auch Farben, welche zum Bedrucken von Konservendosen verwendet werden, die zur Sterilisierung feuchter Hitze ausgesetzt werden, müssen bis zu einem gewissen Grade hitzebeständig sein; solche, welche in Räumen zur Anwendung kommen, in denen saure Gase sich entbinden, oder

schwefelammonhaltige Dämpfe entwickelt werden, wiederum diesen gegenüber unempfindlich sein.

Anderseits gibt es Farben, welche bei bestimmten Hitzegraden ihre Farbe verändern und damit gewissermaßen als Alarmzeichen dienen können an Maschinenlagern elektrischen Anlagen u. dgl. Das rote Kupfer-Quecksilberjodid wird bei 87° C schwarz, das gelbe Silberquecksilberjodid bei 45° C dunkelrot. Bei Abkühlung nehmen beide ihre ursprüngliche Färbung wieder an.

Die eisernen Geländer und Gitter, Brückenkonstruktionen[1], Dächer usw. streicht man mit Farben an, welchen durch bestimmte Zusätze rostschützende Eigenschaften zukommen. Die Schiffsböden, welche mit Metallplatten beschlagen sind, erfordern einen Überzug, der nicht nur der ätzenden Einwirkung des Seewassers widersteht, sondern auch die Eigenschaft haben soll, dem Ansetzen der tierischen und pflanzlichen Organismen aus dem Seewasser entgegenzuarbeiten[2].

Nach dem D. R. P. 107237 des Dr. Alexander in Hamburg sind es besonders xanthogensaure Salze der Schwermetalle, welche in diesem prophylaktischen Sinne wirken. Die Xanthogenate von Kupfer und Zinn geben bei der Zersetzung Sulfide und Hydrosulfide, welche den ganzen Schiffsboden gewissermaßen in eine Schutzatmosphäre einhüllen, die sich langsam immer erneuert und ein auf die Flora und Fauna des Meeres heftig wirkendes Gift darstellt. Die erwähnten Xanthogenate werden den Anstrichfarben in fester oder in Form einer Schwefelkohlenstofflösung zugesetzt. Bagg-Wien empfiehlt einen Zusatz von Kupfercyanid und Kupferrhodanid zur Anstrichfarbe. Während einige Fabrikanten Wert auf einen hohen Giftgehalt der Farbe legen, und bis über 50 % Arsen und über 30 % Quecksilber hineinverarbeiten, verwerfen andere einen solchen Giftgehalt ganz und sehen die beste Wirksamkeit in einer festen emailartigen Schicht, in der die Farbe auftrocknen und durch ihre Undurchlässigkeit das Ansetzen von Organismen verhindern soll.

Selbstleuchtende Farben[3] sind Calcium-, Baryum- und Strontiumsulfide, und ihre leuchtende Wirkung beruht auf Phosphoreszenz. Eine gewisse praktische Bedeutung hat das Calciumsulfid (Balmainsche Leuchtfarbe) gewonnen, das zum Anstrich von Straßen- und Haustürschildern, Zifferblättern wohl Verwendung findet. Die Leuchtfähigkeit wird durch Belichtung während des Tages genährt.

Eine gut und lange leuchtende Farbe erhält man, wenn man 40 g Ätzkalk, 12 g Stangenschwefel und 4 g Stärke innig miteinander verreibt, tropfenweise mit 8 ccm einer salzsauren alkoholischen Lösung

---

[1] Micksch Anstrich für eiserne Konstruktionsteile, die starker Wärme ausgesetzt sind. Feuerungstechnik 7.

[2] Schiffsbodenfarben. Farbe und Lack 1920.

[3] Leuchtfarben. Farbe und Lack 1920. Farben-Ztg. 1917/18, 1919/20.

von 0,5 g Wismutsubnitrat anfeuchtet und letzteres im Gemisch gut verteilt. Man läßt den Alkohol verdampfen, erhitzt das Gemenge etwa 20 Minuten lang in einem bedeckten hessischen Tiegel auf Hellrotglut, entfernt nach dem Erkalten die oben gebildete dünne Gipsschicht, pulvert die Schmelze und erhitzt sie nochmals 15 Minuten im Tiegel bei Hellrotglut. Das ziemlich lockere Pulver läßt sich leicht fein verteilen und wird mit einem geeigneten Bindemittel aufgetragen. Bei Zimmergegenständen verwendet man zum Anstrich ein Gemenge von 150 g obiger Leuchtfarbe, 200 g Wasser, 50 g Gelatine und 5 g Glyzerin, für Gegenstände im Freien ein Gemisch von 1 Teil Leuchtfarbe und 1 1/2 Teilen Dammarlack, welches man zweimal aufträgt und mit reinem Lack nochmals überzieht. Selbstverständlich leuchten diese Farben wie alle Leuchtfarben nur dann, wenn es völlig finster ist und wenn zuvor die Anstriche der Einwirkung des vollen Lichtes längere Zeit ausgesetzt waren.

Eine besonders kräftige Leuchtfarbe ergibt auch der wolframsaure Kalk. Nach Forschungen von Dr. Roth und Dr. Aufrecht soll die Phosphoreszenz der Leuchtfarben von therapeutischer Wirkung insofern sein, als sie auf Bazillen und Bakterien tötend wirkt. Insbesondere soll es möglich sein, tagsüber kräftig belichtete Apparate, welche einen Anstrich mit Leuchtfarbe erhalten haben, im Innern des menschlichen Körpers wirken zu lassen. Eiterkokken und Choleravibrionen sollen nach 7, Typhusbazillen nach 8 Stunden abgetötet worden sein. Nach einem neueren amerikanischen Patent soll eine Leuchtfarbe aus Radiumcarbonat hergestellt werden.

Neuerdings sind radioaktive Leuchtfarben auf den Markt gebracht worden. Sie enthalten neben phosphoreszierendem Zinksulfid Radium, auch Mesothorium.

3. Die Färberei.

Im Gegensatz zur Malerei, bei welcher, wie wir gesehen haben, im allgemeinen nur ein oberflächlicher Auftrag von Farbe entweder auf die ganze Oberfläche oder auch nur auf einzelne Stellen des zu färbenden Gegenstandes stattfindet, verstehen wir unter Färberei im allgemeinen die Behandlung der ganzen Masse des zu färbenden Stoffes oder Körpers mit Farbe, so daß dieser vollkommen von Farbe durchdrungen ist und diese nicht verliert, wenn man Schichten von ihm abhebt, oder Stücke aus ihm entfernt. Allerdings ist diese Unterscheidung der Begriffe nicht immer und überall streng festzuhalten, denn in manchen Fällen gehen die Vorgänge ineinander über, aber fast durchweg trifft es zu, daß in der Färberei immer die ganze Masse des zu färbenden Körpers mit dem Farbstoffe behandelt wird, während in der Malerei nur ein auf die Oberfläche beschränktes Auftragen des Farbmaterials stattfindet.

Oft wird der Färbevorgang gleich mit dem Entstehungsvorgang

des betreffenden Stoffes vereinigt, was bei der Malerei nie der Fall sein kann.

Wir haben die Buntpapierfabrikation bereits als die Industrie kennen gelernt, welche fertiges Papier mit einer farbigen Oberfläche versieht. Von diesem Verfahren verschieden ist die Herstellung in der Masse gefärbter Papiere. Man kann zu diesem Zweck sowohl anorganische wie organische Farben verwenden, so z. B. Ultramarin, Berlinerblau, Chromgelb, Ockerarten, wie anderseits Lösungen von Pflanzenfarbstoffen oder von basischen und sauren Teerfarbstoffen, welche dem Papierbrei im Holländer zugesetzt werden, bevor er geleimt wird. Durch den Leimungsvorgang bekommen die Farben den Halt in der Masse. Gefärbte Papiere werden auch nach dem Tauchverfahren gewonnen, bei dem die fertigen Bogen in die Farbstofflösung eingetaucht und davon durchdrungen werden. Für letzteres Verfahren eignen sich nur Farbstoffe, welche eine wässerige Lösung ergeben, also vorwiegend die organischen.

Von umfassendster Bedeutung ist die Färberei der Gespinstfasern, deren Industrie nach sehr umständlichen, auf wissenschaftlicher Grundlage aufgebauten Verfahren arbeitet. Während die anorganischen Farben von minderer Bedeutung für diese Technik geworden sind, nur in wenigen bestimmten Fällen wird noch mit Chromgelb, Berlinerblau oder mit Kupfervitriol gearbeitet, haben die Pflanzenfarbstoffe, welche früher fast ausschließlich das Material für die Stoffärberei lieferten, noch einen gewissen, wenn auch im Verhältnis zu früher recht unbedeutenden Verwendungskreis sich erhalten. Wir haben hierauf bei Behandlung der Pflanzenfarbstoffe bei den einzelnen Produkten schon hingewiesen. Die bei weitem umfassendste Bedeutung für die Stoffärberei haben heute die Teerfarbstoffe, und eben die Stoffärberei ist es auch, welche die ungeheure Entwicklung der Teerfarbstoffindustrie in erster Linie mit befördert hat.

Die Theorie des Färbevorganges hat ein ganz außerordentlich umfangreiches Studium gezeitigt, bei dem Wissenschaft und Praxis Hand in Hand gegangen sind; dennoch sind abschließende Ergebnisse noch nicht überall erzielt worden. In den meisten Fällen ist die Verbindung des Farbstoffes mit der Faser als eine chemische anzusehen, wobei entweder die Faser schon an und für sich in ihrer chemischen Zusammensetzung diejenigen Eigenschaften besitzt, welche sie zum Eingehen einer chemischen Vereinigung mit dem Farbstoffe geeignet macht, oder aber es wird die Faser durch Behandlung mit Salzen, welche ihr diese Eigenschaft verleihen (Beizen), vor dem Färben entsprechend vorbereitet. Die Anschauung, daß die Färbung auch durch einfache mechanische Anlagerung (Adsorption, Endosmose) zustande kommt, hat heute wohl kaum noch Anhänger, eine neuere Auffassung sieht in der Färbung eine „starre Lösung“, d. h. der feste gefärbte Stoff hat den Farbstoff in sich gelöst.

Wir haben schon früher erwähnt, daß Farbstoffe, welche sich mit dem Stoff vereinigen, indem sie aus ihren Lösungen direkt von der Faser aufgenommen werden, ohne daß diese vorher zu diesem Zwecke eine besondere Behandlung erfährt, als substantive Farbstoffe bezeichnet, Farbstoffe aber, welche auf präparierte — also gebeizte — Faser ausfärben, als adjektive benannt werden. Diese Unterscheidung ist aber deswegen keine allgemein gültige, weil sich nicht alle Fasern allen Farben gegenüber gleichartig verhalten. Ein Farbstoff, der für die tierische Faser ein substantiver ist, ist dies nicht auch für die Pflanzenfaser. Die tierische Faser hat im allgemeinen eine erheblich größere Affinität zu den Farbstoffen, als die pflanzliche.

Das Fuchsin ist ein Beispiel eines substantiven Farbstoffes für die tierische Faser. Man kann sich den Färbevorgang so erklären, daß die Faser wie eine Säure wirkt; sie zerlegt die Fuchsinverbindung und nimmt aus ihr die Farbbase auf, indem sie mit ihr ein gefärbtes Salz bildet. In anderen Fällen kann die Faser als Base wirken, so, wenn man Seide und Wolle mit sauren Azofarbstoffen färbt. In diesem Falle muß allerdings die Farbstoffsäure erst durch eine stärkere Säure aus ihrer Verbindung in Freiheit gesetzt werden, bevor die Faserbase sich mit Farbstoffsäure zu der gefärbten Salzverbindung vereinigen kann; dies geschieht meist durch Schwefelsäure oder mittels des schwefelsauren Natrons oder auch beiden zusammen.

Für praktische Zwecke ist die Einteilung der Färberei nach Art des zu färbenden Materials die geeignetste, wir unterscheiden daher Wollfärberei, Seidenfärberei, Baumwollfärberei usw.

Der technische Vorgang der Färberei besteht also darin, daß der betreffende Stoff mit dem in wässeriger Lösung befindlichen Farbstoff (die Flotte) in Berührung gebracht wird, und aus der Flotte unter Anwendung von Hilfshantierungen (Rühren, Umziehen des Stoffes, Erwärmen), so viel von dem Farbstoff aufnimmt, als die beabsichtigte Tönung und Tiefe der Färbung erfordert. Handelt es sich nicht um substantive Farbstoffe, so ist der Stoff vorher mit Beizen präpariert, welche das Niederschlagen des Farbstoffes in Form eines Farblackes auf die Faser bewirken. In der Tat sind die als Beizen verwendeten Oxyde und Salze durchweg dieselben, welche wir als Fällungs- und Abstimmungsmittel für Farblacke bereits kennen gelernt haben.

Die Wollfärberei geschieht entweder mit der unversponnenen („Färberei in der Wolle") oder mit versponnener Wolle („im Garn"), oder im Gewebe selbst („im Tuch"). Die erstere Art zu färben ermöglicht die echteste Verbindung von Farbstoff und Faser. Vor dem Färben wird die Wolle durch Waschen mit Seife und Alkalicarbonaten von dem Wollschweiß befreit (entfettet). Viele basische, saure und Benzidinfarbstoffe färben die Wolle im warmen Bade substantiv an. Bei Verwendung adjektiver Farbstoffe wird die Wolle

entweder in einer meist warmen Flotte, welche Farbstoff und Beize gleichzeitig enthält (Einbad) behandelt, oder erst gebeizt und dann gefärbt (Zweibad). Nachbeizen nennt man das Verfahren, nach dem die zuerst gefärbte Wolle nachträglich mit Beize behandelt wird. In gewissen Fällen, z. B. bei der Schwarzfärberei mit Blauholz, findet ein Beizen vor und nach dem Färben statt, und um den erzielten Farbton schöner und lebhafter zu erhalten, kann eventuell ein drittes „Avivier(Schönungs)bad" angewendet werden. Für einige Farbstoffe dient feinverteilter Schwefel als Fixiermittel, der durch einen Schwefelungsvorgang auf die Faser niedergeschlagen wird.

Die Seidenfärberei ist im ganzen der Wollfärberei ähnlich, nur werden fast ausschließlich kalte Bäder angewendet. Die Seide wird in Strähnen gefärbt, welche vorher degummiert wurden; nur die sogenannte Schlußseide wird, um ihr eine gewisse Festigkeit, Griffigkeit zu erhalten oder zu erteilen, mit dem Bast verfärbt. Nach vollendetem Färbeprozeß werden die Seidenstränge cheveliert, d. h. auf sogenannten Glossiermaschinen über ein System sich drehender Walzen getrieben, welche der gefärbten Seidenfaser Griff und Weichheit beibringen. Auf anders konstruierten Walzwerken, welche in einem Dampfstrom arbeiten, wird die gekräuselte Faser geglättet und glänzend gemacht. Die Schwarzfärberei der Seide wird oft zu betrügerischen Zwecken in der Weise ausgeführt, daß die zunächst mit Gerbsäure behandelte Seide mit Eisensalzen ausgefärbt wird. Durch diese Schwerschwarzfärberei ist es möglich, aus 100 Gewichtsteilen Rohseide 200—400 Teile schwarzer, beschwerter, und daher minderwertiger Seide herzustellen.

Für die Baumwollfärberei wird das zu verwendende Garn oder Gewebe zunächst mit Seife und Soda gewaschen und — wenn es sich um helle Farbtöne handelt — gebleicht, letzteres ist bei dunkleren Tönen nicht nötig. Nur wenige, neuere Farbstoffe färben Baumwolle substantiv, in den meisten Fällen findet Beizen statt. Um die Baumwoll- und vegetabilische Faser überhaupt in ihren Eigenschaften der stickstoffhaltigen tierischen Faser näher zu bringen, wendet man das Verfahren des Animalisierens an, das darin besteht, daß man die Faser mit stickstoffhaltigen Substanzen: Eiweiß, Käsestoff, Leim imprägniert, welche dadurch den Farbstoff leichter aufnimmt. Dasselbe bewirkt auch eine Behandlung der Baumwolle mit Milch und zinnsaurem Natron und darauffolgend mit Alaunlösung, ferner eine Imprägnierung der Faser mit Wasserglas und nachherige Behandlung mit Salzsäure. Es scheidet sich dabei Kieselsäure auf der Faser aus, welche basische Farbstoffe zu unlöslichen Salzen bindet.

Man kann auch in der Färberei zwei Farbstoffe von geeigneten chemischen Eigenschaften aufeinander wirken lassen und so auf die Faser fixieren. Man färbt die Faser zunächst mit einem sauren Farbstoff aus und läßt dann eine Lösung eines basischen Farbstoffes

darauf wirken. Auf diese Weise lassen sich Mischfarben und besondere Tönungen erzielen. Auch kann man mehrere Farbstoffe, die nicht aufeinander reagieren, hintereinander auf einen Stoff überfärben.

Von der Leinenfärberei gilt dasselbe, wie von der Baumwollfärberei, aber die für diesen Zweck geeigneten Verfahren und Farbstoffe sind sehr viel weniger zahlreich, weil für das Leinen, das der Waschbehandlung mit Seife, Soda u. dgl. besonders oft unterworfen wird, auch hervorragend echte Färbungen verlangt werden müssen.

Unter Gemischtwarenfärberei versteht man das Färben von Geweben aus verschiedenartigen Gespinstfasern. Das Halbleinen, welches aus Leinen und Baumwolle besteht, macht — da es sich in dem Gemisch nur um Pflanzenfasern handelt — in der Auswahl der Verfahren und Farbstoffe keine Schwierigkeiten. Bei Halbseide (Seide und Wolle oder Baumwolle) und Halbwolle (Wolle und Baumwolle) muß man beide Fasern vor der Verwebung für sich färben, oder z. B. ungefärbte Seide mit gefärbter Baumwolle verweben und dann das fertige Gewebe noch einmal ausfärben.

In entsprechenden, den Bedürfnissen angepaßten Verfahren dienen die organischen Farbstoffe ferner noch zum Färben von Jute, Federn, Pelzwerk, Haaren, Holz, Moos, Blumen, Leder, Leim, Seifen, Spirituslacken, Wachs, Stearin, Paraffin, Fetten, Stroh, Steinnußknöpfen usw. Dabei verhalten sich Stoffe tierischer Herkunft (Federn, Haare, Knochen, Horn, Leim, Eiweiß, Leder) in derselben Weise wie Wolle und Seide.

Zum Färben von Firnissen, Wachs, Paraffin, Stearin, Ölen und Fetten bedient man sich der sogenannten Fettfarben[1], welche basische Teerfarbstoffe und in den genannten Stoffen löslich sind. Sie stellen dann Farbsalze z. B. mit Stearinsäure, also stearinsaure oder andere fettsaure Salze dar, und dienen, wenn sie alkalibeständig sind, auch zum Färben von Seifen. Derartige Fettfarben kommen in fester und in flüssiger Form in den Handel. Neuerdings dienen als Lösungsmittel der reinen Farbbasen auch anorganische Fettsäuren, wie Naphthensäure, Montansäure.

Nach dem D.R.P. 198470 von Nördlinger kann man auch auf Metallbeizen ziehende Farbstoffe zum Färben von Fetten, Ölen und Harzen verwenden, und zwar sind so besonders die Alizarinfarbstoffe in der gewöhnlichen Handelsform brauchbar, ohne daß sie in fettlösliche Form übergeführt werden müßten. Den Fettsubstanzen wird vor dem Färben eine Metallverbindung einverleibt, die mit dem zur Verwendung gelangenden Farbstoff einen in der Substanz gelöst oder äußerst fein suspendiert bleibenden gefärbten Lack bildet. Man verwendet als Metallbeize solche organische Metallsalze, die in Fetten,

[1] Fettlösliche Teerfarben. Farbe und Lack 1920.

Ölen, Harzen oder in solchen Stoffen löslich sind, die sich ihrerseits in den zu färbenden Körpern lösen oder diese zu lösen vermögen, wie Kohlenwasserstoffe, fettlösliche Alkohole, Aldehyde usw. Diese Produkte werden als Rhissanfarben fest und flüssig in den Handel gebracht. Sie stehen den eigentlichen fettlöslichen Farbstoffen an Ausgiebigkeit allerdings nach, haben aber vor diesen den Vorzug erheblich größerer Lichtbeständigkeit.

Salze der höheren Fettsäuren und Säuren der Ölsäurereihe, mit organischen Farbstoffen verbunden, sind in Wasser unlöslich und färben Fette und Öle an. Wenn diese Salze mit einer wässerigen Lösung eines Alkalisalzes der Benzylanilinsulfosäure oder deren Homologen gemischt werden, so erhält man nach einem Patent der Höchster Farbwerke Farbstoffe, die sowohl in Ölen und Fetten als auch in Wasser löslich sind.

Während in den behandelten Verfahren die fertigen Farbstoffe zur Verwendung gelangen, haben wir, wie in der Farblackfabrikation, so auch in der Stoffärberei die Entwicklungsfarben zu berücksichtigen, und zwar handelt es sich hier um die Türkischrotfärberei und die Indigofärberei.

Die Türkischrotfärberei wurde — auf Baumwolle, Wolle und Seide — früher mit dem natürlichen Krappwurzelfarbstoff ausgeführt, heute bedient man sich des künstlichen Alizarins. Nach dem neueren (Neurot-)Verfahren wird das mit Soda ausgekochte und gewaschene Garn mit Türkischrotöl (ein durch Behandeln von Oliven- oder Rizinusöl mit konzentrierter Schwefelsäure, Auswaschen und Neutralisieren mit Ammoniak erhaltenes Produkt: eine Ölbeize) durchtränkt, dann getrocknet und gedämpft. Nach dem Behandeln mit Tonerdebeize findet die Färbung mit Alizarinlösung statt, der eine abermalige Behandlung mit Türkischrotöl, Dämpfung und eine in Seifenlösung unter Druck verlaufende Schönbehandlung folgen. Nach dem älteren, viel umständlicheren und langwierigeren Weißbadverfahren wurde das Garn mit einem Gemisch von Tournantöl und Schaf- oder Kuhmist in Sodalösung, dem Emulsionsbade, wiederholt gebeizt und getrocknet, dann wiederholt mit Sodalösung gewaschen, gewässert und getrocknet. Es folgte sodann die Behandlung mit einer Sumachlösung (das Gallieren) und ferner mit Alaunlösung. Erst dann wurde mit Krapp gefärbt und darauf mit Seife und Zinnsalz fertig gemacht.

Der Indigofarbstoff hat keinerlei Affinität zu tierischen oder [illegible]n, seine Ausfärbung geschieht durch das Küpen- [illegible]ungsmittel sind für den Indigo nicht verwendbar, [illegible]durch Reduktionsmittel zu Indigweiß reduziert, [illegible]her Lösung dem Stoff einverleibt, durch Oxydation [illegible]er in Blau übergeht. Diese alkalische Lösung des [illegible] Indigo- oder Blauküpe. Man unterscheidet kalte [illegible]en.

Die kalten Küpen sind entweder die Natriumhyposulfitküpen, in denen das aus saurem schwefligsaurem Natrium und Zinkspänen gewonnene unterschwefligsaure Natrium der wirksame Bestandteil ist, oder die Vitriolküpe, aus schwefelsaurem Eisenoxydul und Kalk, oder endlich die Zinkküpe, aus Zinkstaub und Kalk.

Die warmen Küpen werden auch als Gärungsküpen bezeichnet, weil in ihnen der bei der Vergärung organischer Körper sich bildende Wasserstoff im Entstehungszustande die Reduktion bewirkt. Die Waidküpe besteht aus Indigo, Waid, Kleie, Krapp und gelöschtem Kalk; die Sodaküpe aus Indigo, Kleie, Soda, Kalk; die Harnküpe aus Indigo, Krapp, Harn, Kochsalz. Die Zurückoxydation des Indigweiß zu Indigblau geschieht durch den Sauerstoffgehalt der Luft. Dieser Oxydationsprozeß wird auch als Vergrünen bezeichnet, weil der Übergang zu Blau durch zeitweilige Grünfärbung erfolgt. —

Die Färbungen der Textilstoffe unterliegen mancherlei Prüfungen. In erster Linie muß eine Stoffärbung eine gewisse Widerstandsfähigkeit gegen die Einflüsse von Licht und Luft haben, und in vielen Fällen wird auch Beständigkeit gegen heiße Seifenlaugen gefordert. Endlich prüft man auf Regen- und Staubfestigkeit und darauf, ob die Färbung durch Zusammenballen, Reiben und Zerknittern des Stoffes leidet.

Ähnlich wie das Papier wird auch das Glas in der Masse gefärbt. Natürlich sind es auch hier im wesentlichen Metalloxyde und Salze, welche, wie in der Glas- und keramischen Malerei, das Farbmaterial abgeben. Besonders kommen Eisen (für Gelb, Rot, Braun, Violett), Mangan (Grau und Schwarz), Kupfer (als Oxyd blaugrün, als Oxydul rot), Kobalt (Blau), Silber (Gelb), Chrom (Gelbgrün), Gold (Rosa bis Purpur, Rubinglas), Antimon (Goldgelb), Molybdänglanz (Braunrot), Uran (Grüngelb, fluoreszierend), Schwefelkupfer (Sepiabraun) in Anwendung. Zinnasche, Kryolith, Knochenasche, Flußspat werden zur Herstellung des Milchglases usw. verwendet.

Das farbige Glas (Buntglas) wird entweder als direkt in der Masse gefärbtes hergestellt, oder als sogenanntes Überfangglas. Bei diesem ist eine starke Platte farblosen Glases mit einer oder mehreren Schichten gefärbten Glases überzogen. Derartiges Überfangglas wird zu mehrfarbigen Musterungen auf Glasplakaten verwendet, indem man durch Abschleifen der einzelnen gefärbten Schichten die verschiedenartigen Färbungen der darunter gelagerten hervortreten läßt.

Einige organische Farbstoffe dienen auch wissenschaftlichen Zwecken, bei denen die Färbung nicht Selbstzweck, sondern nur Mittel zum Zweck ist. So verwendet der Chemiker bei der quantitativen Analyse vermittels des Titrierverfahrens (dessen wir schon im praktischen Teile Erwähnung getan haben) gewisse Farbstoffe, welche sich bei bestimmten Einwirkungen entweder entfärben

oder eine andere Färbung annehmen. Lackmus ist in alkalischer Lösung blau, wird die Lösung angesäuert, so nimmt sie rote Färbung an, man kann also den Zeitpunkt, in welchem die alkalische Lösung in die saure übergeht, genau bestimmen und hat darauf eine analytische Methode aufgebaut. Diphenylaminorange ist in alkalischer Lösung gelb, in saurer karmesinrot. Ähnliche Verwendung finden Methylorange, Äthylorange, Rosolsäure, Phenolphthaleïn, Kongorot u. a.

In der Mikroskopie werden Teerfarbstoffe zur Erkennung von Geweben, Fasern, Bakterien usw. verwendet, indem man diese mit bestimmten Farbstoffen anfärbt, welche die betreffenden Stoffe genau charakterisieren. Mit Safranin, Kongorot, Methylenblau erkennt man Pflanzenfasern direkt, oder auch nach vorheriger Behandlung mit Tannin und Brechweinstein durch Methylviolett, Bismarckbraun, Malachitgrün, Auramin usw. Tierische Fasern werden direkt durch Methylviolett, Fuchsin, Auramin, bei Gegenwart von Schwefelsäure durch Methylorange, Fuchsin S und andere mehr angefärbt.

Endlich dienen die Teerfarbstoffe als optische Sensibilisatoren, d. h. als Zusätze zur lichtempfindlichen Schicht der photographischen Platte. Man macht durch Zusätze gewisser Farbstoffe: Auramin, Cyanin, Chinolinrot, Erythrosin, Patentdianilschwarz EB, Azoflavin KR, Pinachrom, Äthylrot, Dicyanin, die photographische Schicht für bestimmte Farben des zu photographierenden gefärbten Gegenstandes leichter empfindlich, indem diese Farbstoffzusätze die betreffenden Strahlen absorbieren. Auf diese Weise ist es möglich, auch die roten, gelben und grünen Teile in dem photographischen Bilde mit ihrem richtigen Farbenwerte erscheinen zu lassen, was mit der nicht sensibilisierten Platte, welche die Strahlen dieser Färbung nur in geringem Maße absorbiert, nicht möglich ist.

Mit einigen Worten sei noch auf die Photographie in natürlichen Farben eingegangen, welche schon seit dem Anfang des vorigen Jahrhunderts ein Gegenstand heißen Bemühens der Gelehrten und praktischen Photographen bildet. Der erste, der tatsächliche Resultate erzielte, war der Franzose Lippmann, der sich die Interferenz(Anlauf-, Seifenblasen-)farben dienstbar machte. So genial sein Verfahren ersonnen war, so konnte es doch nicht zu praktischen Erfolgen führen. Auch die Versuche, welche Seebeck, dann Verres unternahmen, um farbenempfindliche photographische Platten zu finden, waren nicht von Erfolg gekrönt. Zwar kommt das von ihnen verwendete Silbersubchlorid in seinen Eigenschaften den Anforderungen bis zu einem gewissen Grade entgegen, es ist aber doch nicht zuverlässig genug. Allerdings konnten mit einer Silbersubchlorid-Kollodiumemulsion nach sehr langer Expositionsdauer farbige Kopien von bunten Transparentbildern erzielt werden.

Herschel, Davanne, Wiener und Wallot versuchten mit

Teerfarbstoffen zum Ziele zu gelangen, und begründeten ihre Verfahren auf die Tatsache, daß Teerfarben nicht in jedem, sondern nur in weißem Lichte, oder doch in fremdfarbigem, bleichen. Rote Farbstoffe bleiben in rotem Licht, blaue in blauem usw. beständig. Worel hat diese Versuche fortgesetzt. Er bereitet eine geeignete Farbmischung in einer alkalischen Lösung von Primrose, Viktoriablau B, Cyanin, Curcumin, Auramin mit einem Zusatz von 1½ % Anethol (Anisöl), tränkt mit dieser Lösung holzfreies Schreibpapier und trocknet es in dunklem Raume. Das möglichst frisch hergestellte Papier wird im Kopierrahmen bei Sonnenschein 5—30 Minuten exponiert. Die Bilder bleichen an diffusem Licht in etwa 20 Tagen vollkommen aus, in Mappen aufbewahrt sind sie jahrelang haltbar. In neuerer Zeit sind es besonders Dr. Neuhaus und Professor Miethe, welche diesen Zweig der Photographie weiter ausgebildet haben. Insbesondere ist der letztgenannte Gelehrte zu ganz überraschenden und wertvollen Resultaten gelangt.

Diese beiden um diesen Zweig der Photographie hochverdienten Forscher arbeiten im wesentlichen nach dem Ausbleichverfahren mit ca. 30 Teerfarbstoffen und mit Chlorophyll, welches letztere das Ausbleichen der Farbstoffe in günstigster Weise beeinflußt. Die Verarbeitung der Farbstoffe geschieht in einer Gelatinelösung, und es spielen sowohl die Gelatinesorten als auch die Papiereigenschaften beim Ausbleichprozeß eine maßgebliche Rolle. Eine ganze Anzahl von anorganischen und organischen Verbindungen hat sich von mehr oder minder hohem Sensibilisierungsvermögen erwiesen; auch hat Prof. Miethe besonders lichtempfindliche Farbstoffe selbst hergestellt.

Den jüngsten und überraschendsten Erfolg zur Lösung des Problems, Photographien in natürlichen Farben durch eine einmalige Aufnahme zu erhalten, haben die Gebrüder Lumière in Lyon errungen. Nach ihrer Methode enthält die Platte gleichzeitig alle drei Farbenfilter. Diese sind dargestellt durch ein inniges und homogenes Gemisch von mikroskopisch kleinen Körpern von Getreidestärke, welche durch Teerfarbstoff gelb, rot und blau gefärbt sind und auf der der lichtempfindlichen Schicht entgegengesetzten Seite der Platte einen weißlichgrauen Überzug darstellen. Maschinen eigener Konstruktion tragen das Körpergemisch in feinster und dichtester Lage auf die mit Kautschuklösung überzogene Platte auf, der Überschuß von Farbkörnern wird abgefegt. Die Körner werden dann angefeuchtet und durch Pressen breitgedrückt. Die dann immer noch verbleibenden Lücken werden durch Ruß ausgefüllt und die so fertig gemachte Fläche dann zur Erzielung größerer Transparenz und Haltbarkeit mit Spirituslack überzogen. Auf einem Quadratmillimeter befinden sich etwa 10000 gefärbte Körnchen. Diese Platten sind als Autochromplatten bezeichnet.

Die Farben der Autochrombilder entwickeln sich in der grau er-

scheinenden Schicht schon nach kurzer Exposition und nach dem Entwickeln und Fixieren erscheint das farbige Bild, wenn man die Platte bei durchscheinendem Tages- oder künstlichem Lichte betrachtet. Diese Bilder sind allerdings nur von beschränkter Haltbarkeit, wenn sie dem Tageslicht dauernd ausgesetzt bleiben; im Dunkeln verwahrt halten sie sich lange Zeit gut.

Kopierverfahren für Autochrombilder sind bisher nicht in befriedigender Weise gefunden worden; für die Reproduktion durch Drei- und Vierfarbendruck sind durch Teilauszüge der drei Grundfarben, die auf drei Autotypieplatten übertragen werden, brauchbare Verfahren bereits in Verwendung.

Fast gleichzeitig mit diesem Lumièreschen Verfahren wurde in Amerika das Warner-Powrie-Verfahren bekannt, welches sich auf Forschungen und Versuche von Ducos du Hauron, Joly und Macdonough aufbaut. Es handelt sich hierbei um rot-blau-gelb oder orange-grün-violett liniierte Netzplatten, welche mancherlei Fortschritte besonders für die Kopierverfahren bieten sollen.

Die Höchster Farbwerke beschäftigen sich mit der Darstellung von Farbstoffen für die Photographie und haben nicht nur besondere Sensibilisierungsfarbstoffe geschaffen, sondern auch Farbstoffe für die Herstellung von Lichtfiltern und zum Färben der Teilbilder für Dreifarbenphotographie auf den Markt gebracht: Rapidfiltergelb, Rapidfilterrot, Methylorange, Äskulin, Naphtholgelb, Tartrazin, Dahliaviolett, Brillantsäuregrün CB. Naphtholgrün.

Der eigentliche Erfinder des Dreifarbendruckes ist Christoph le Blonds in Paris; er erhielt im Jahre 1740 ein Schutzrecht auf ein Verfahren, nach welchem die Farbenwirkung durch den Übereinanderdruck der drei Grundfarben Gelb, Rot und Blau entsteht; er erzielte zuerst durch den Übereinanderdruck — statt des bis dahin nur üblichen Nebeneinanderdruckes — vielfarbige Wirkungen. Erst mit Aufnahme des photographischen Verfahrens ist le Blonds' Erfindung zur eigentlichen Höhe ihrer Bedeutung gelangt. Die orthochromatische Photographie bietet die Möglichkeit, die Tonwerte und feinsten Einzelheiten des Farbbildes in den drei Grundfarben auf je eine dafür besonders empfindlich gemachte Platte zu bringen, indem das Original dreimal vom gleichen Standpunkte aus aufgenommen und mit jeder Aufnahme der Tonwert einer der drei Hauptfarben: Gelb, Rot und Blau aus dem Original herausgezogen wird. Bei jeder Aufnahme wirken zwei Farben auf die Platte ein, während die dritte ausgeschaltet wird. Diese Ausschaltung geschieht durch die obenerwähnten Lichtfilter, als welche man gefärbte Gläser oder Gelatinetafeln oder auch Farbstofflösungen benützt. Diese Filter lassen die absorbierten Strahlen nicht auf die photographische Platte in der Kamera wirken, die betreffenden Stellen bleiben also durchsichtig, während sich die bestrahlten Teile der Platte mehr oder weniger schwärzen. Durch bestimmte Zusätze

werden die Platten nach einer Erfindung des Prof. Vogel-Berlin für die einzelnen Farben besonders empfindlich gemacht (sensibilisiert), z. B. Wasserstoffsuperoxyd, Chloralhydrat, ätherische Öle usw. Eine Platte, welche die Druckform für Blau ergeben soll, wird z. B. mit Cyanin empfindlich für Rot und Gelb gemacht. Die Strahlen, welche auf diese Platte wirken sollen, müssen von allen blauen und violetten Strahlen befreit sein, zu diesem Zwecke wird vor das Objektiv ein Blau und Violett absorbierendes Lichtfilter, das z. B. mit Biebricher Scharlach oder Safranin gefärbt sein kann, eingeschaltet. Die von der entwickelten und fixierten Platte erhaltenen Kopien stellen dann den Tonwert der absorbierten Strahlen im Bilde dar und bilden die Grundlage für das Autotypieklischee, welches zum Druck dieser Farbenwerte mit der betreffenden Körperfarbe dient.

Die Entwicklung der Theorie und des Prinzips des Dreifarbendruckes verdanken wir ebenfalls Prof. Vogel. Nachdem er sein Verfahren an Kurtz in New York verkauft hatte, gestaltete dieser es für den Autotypiedruck aus, und heute bedienen sich alle drei graphischen Techniken des Dreifarbendruckverfahrens, der Tiefdruck allerdings ist am wenigsten dafür geeignet.

Es kann an dieser Stelle auf diese in den letzten Jahren zu außerordentlicher Entwicklung gelangten photographischen Techniken nicht näher eingegangen werden, vielmehr sollte nur ein Hinweis gegeben werden, wie auch in dieses Gebiet die Verwendung der Körperfarben Eingang gefunden hat.

Eine anderweitige Verwendung finden Farbpulver in der Photographie nach dem Askauverfahren der Neuen Photographischen Gesellschaft in Steglitz. Ein in Benzin gelöstes Gemisch von Asphalt und Kautschuk wird durch ein photographisches Diapositiv belichtet. Die Lichtempfindlichkeit des Gemisches bewirkt, daß die mit diesem bestrichene Platte oder Papier an den abgedeckten Stellen klebrig bleibt, an den belichteten die Klebrigkeit verliert und damit nicht imstande ist, an ihnen das Gemisch von Farbpulver und Seesand festzuhalten, mit denen das Bild entwickelt und durch nachträgliches Erwärmen fixiert wird. Es werden vorwiegend Erdfarben und lichtbeständige Farblacke verwendet.

Was die Mischungen von Farben von verschiedenen Eigenschaften angeht, so hört man von Praktikern und Gelehrten oft recht widersprechende Anschauungen. Während die einen z. B. die Wirkung schwefelhaltiger Farben auf Bleifarben — also z. B. von Ultramarin oder echtem Zinnober auf Kremserweiß — in die Reihe der Fabel verweisen, warnen andere davor, derartige Mischungen zu verwenden. Es mag wohl sein, daß beide Teile ihre Behauptungen auf Grund von Beobachtungen aufstellen, und man wird zunächst zu-

geben können, daß in solchen Fällen Wechselwirkungen, also chemische Umsetzungen nicht notwendigerweise immer eintreten müssen. Je sorgfältiger die betreffenden Farben hergestellt, je reiner sie also sind, um so weniger wird man Wechselwirkungen der erwähnten Art zu befürchten haben.

Um uns ein eigenes Urteil zu bilden, haben wir folgende Mischungen hergestellt und zwar aus ausgesucht reinen Farbprodukten, wie sie der Handel liefert, wobei die Bestandteile in gleichen Mengen angewendet wurden.

1. Zinnober und Kremserweiß.
2. Ultramarin und Kremserweiß.
3. Chromgelb und Ultramarin.
4. Lithopone und Kremserweiß.
5. Lithopone und Chromgelb.

Die gehörig in der Reibschale zusammen verriebenen Proben wurden in Gläser gefüllt, je ein Glas mit Wasser und eines mit Öl von jeder Probe gemischt, die gut verrührten Proben in den Gläsern luftdicht verschlossen und auf eine Papptafel aufgeheftet, welche im Zimmer so aufgehängt wurde, daß sie vom zerstreuten Tageslicht, nicht aber von der Sonne direkt belichtet wurde. Durch öfteres Umhängen der Tafel fand eine wiederholte Mischung der Farbe mit der Flüssigkeit statt.

Die an diesen Proben gemachten Beobachtungen gehen nun dahin, daß hier durchaus eine chemische Umsetzung nicht ausgeschlossen ist.

Das Mischen und Aushängen der Proben geschah im Februar 1905, die Einwirkung ist zunächst nach 4 Jahren beobachtet worden und ergab das Folgende:

Die Mischung Ultramarin + Kremserweiß hat sich in Öl wie in Wasser tadellos gehalten.

Kremserweiß + Zinnober sind sowohl in Öl als auch in Wasser vollkommen zersetzt und dunkel rotbraun gefärbt. Interessant ist dabei, daß kleine Mengen des Gemisches, welche zwischen dem Stopfen und dem Glase des Rohrs eingeklemmt zurückgeblieben und nicht befeuchtet, wohl aber belichtet worden sind, in beiden Gläsern ihre ursprüngliche lebhaft rote Farbe beibehalten haben. Das Gemisch Kremserweiß + Lithopone in Wasser ist rein weiß geblieben, in Öl zeigt es sich schmutzig bis hellgrau.

Chromgelb + Ultramarin in Wasser ist heller geblieben als in Öl. Letzteres Glas zeigt ein tiefes, sattes Dunkelgrün, ersteres Hellgrün mit dunkleren Streifen.

Ebenso zeigt Chromgelb + Zinnober in Wasser ein helles lebhaftes Rot, in Öl ist die Mischung schmutzig rotbraun geworden. Auch bei der Mischung Chromgelb + Lithopone ist die Ölmischung etwas stärker nachgedunkelt als die wässerige; letztere zeigt aber einige intensiv graue Streifen, die aus der nicht lichtbeständigen Lithopone herrühren.

Eine zweite Mischung Chromgelb und Ultramarin, in der das Chromgelb dieselbe Sorte wie bei der früheren Probe, das Ultramarin aber anderweitiger Herkunft war, zeigt ein ähnliches Ergebnis. Die Mischung gab an sich einen helleren grünen Ton, sie hat diesen in der wässerigen Suspension besser beibehalten als in der öligen, welche reichliches Nachdunkeln zeigt.

Eine hellere Mischung des gleichen Kremserweiß + Ultramarin aus anderer Bezugsquelle als beim ersten Versuch hat sich auffallenderweise in Öl besser gehalten als in Wasser. In der dickeren schleimigen Ölsuspension hat sich das hellblaue Gemisch rein erhalten als homogene Masse. In der wässerigen Suspension hat eine Trennung der weißen von der blauen Farbe stattgefunden, hier ist also offenbar eine mechanische Wirkung zu erkennen, während in den vorerwähnten Fällen zweifellos eine chemische Wirkung stattgefunden hat.

Gleichzeitig wurden auch einige trockene Farbmischungen in Gläser so eingefüllt, daß die Farbe bis unter den Stopfen reichte und luftdicht abgeschlossen war. Die untere Hälfte des Glases wurde mit schwarzem Papier abgedeckt, die obere, wie beim vorigen Versuche, dem Lichte ausgesetzt. Nach 4 Jahren ist bei dem Gemisch von gleichen Teilen Ultramarin + Kremserweiß keine Änderung zu erkennen. Bei dem Gemisch von Chromgelb + Ultramarin hat die belichtete Hälfte an Farbkraft etwas verloren, ist grüner geworden, während die unbelichtete etwas tiefer und satter grün ist. Das belichtete Gemisch von Lithopone + Kremserweiß ist in der äußeren Schicht tief schmutzig grau geworden, die unbelichtete weiß geblieben, wenn auch eine etwas schmutzige Verfärbung sich bemerkbar macht. Zinnober + Kremserweiß ist im Dunkeln lebhaft und rein rosa geblieben, der belichtete Anteil ist schmutzig grau verfärbt.

Diese Beobachtungen können jetzt nach 16jähriger Dauer des Versuches in folgender Weise ergänzt werden:

Die Mischung von Kremserweiß + Zinnober ist in Wasser dunkelrotbraun, in Öl schwarz; Kremserweiß + Lithopone sind in Wasser weniger, in Öl ziemlich stark mit grauen Teilen durchsetzt, fleckig geworden; Chromgelb + Zinnober sind in Wasser und Öl schwarzbraun; Chromgelb + Lithopone in Wasser schwarz, in Öl ist die gelbe Farbe gut erhalten; Chromgelb + Ultramarin haben in beiden Flüssigkeiten die grüne Farbe gut erhalten; ebenso eine zweite Mischung Chromgelb + Ultramarin und die Mischung Kremserweiß + Ultramarin.

Von den trockenen Mischungen ist Kremserweiß + Lithopone wie oben beschrieben erhalten geblieben, Chromgelb + Ultramarin, Kremserweiß + Ultramarin sind an den belichteten Teilen stellenweise etwas angegraut, die unbelichteten Teile sind gut erhalten. Kremserweiß + Zinnober ist an den belichteten Stellen fast schwarz, an den unbelichteten dunkelrotbraun.

Wir können uns nach diesen Versuchsresultaten also denen,

welche eine Wechselwirkung vollkommen in Abrede stellen, nicht anschließen[1].

Daß organische Farbstoffe unter sich chemisch aufeinander wirken können, wurde bereits erwähnt.

Die Einwirkung der Vehikel (Bindemittel) auf die Farben ist nur in wenigen Fällen von besonderer Bedeutung. Der Farbstoff ist im Bindemittel meistens mechanisch suspendiert, kann aber auch darin gelöst sein oder mit ihm sich chemisch vereinigen. Wenn wir z. B. Ocker oder Caput mortuum oder Zinnober in Öl oder in einem wässerigen Bindemittel verreiben, so findet eine nur mechanische Verteilung statt. Der Farbstoff ist in seinem Bindemittel suspendiert und wird von dem letzteren, wenn es auftrocknet, in Suspension festgehalten. Wenn ein Teerfarbstoff in einem wässerigen Bindemittel verrieben wird, so wird er sich in den meisten Fällen darin auflösen, und er gibt dann die für die Aquarellmalerei verwendeten Lasurfarben, während die Farben des erstgenannten Beispiels sich als deckende erweisen werden. Reiben wir auf reines Tonerdehydrat gefällten Farblack in Öl an, oder werden Kremserweiß und Chromgelb in Öl angerieben, so findet mehr oder minder vollständig eine chemische Vereinigung statt, indem die Farben mit ihrem Vehikel einen Verseifungsprozeß eingehen, es entstehen Tonerde-, bzw. Bleiseifen, ein Vorgang, der sich in der Konsistenz, Streichfähigkeit und Haftfähigkeit der Farben auf der Unterlage deutlich ausspricht. Eine derartige innige Vereinigung von Farbstoff und Bindemittel wird in den meisten Fällen von Vorteil für die Verwendungszwecke der Farbe sein.

Wenn das Bindemittel organischer Natur und dem Verderben ausgesetzt ist, so kann es schädlich wirken. Geht z. B. ein Kleister in Zersetzung über, so können mit ihm angerührte Farben, besonders die organischen, aber auch anorganische unter Umständen vollkommen zerstört werden. An Farben von Tapeten, welche in feuchten Räumen verwendet worden sind, hat man solche Beobachtungen öfters gemacht. Bei Tapetenfarben, welche mit Arsen hergestellt waren, hat man — infolge saurer Gärung des Kleisters — sogar die Entwicklung von Arsenwasserstoff beobachtet, der gesundheitsschädigend auf die Bewohner des betreffenden Zimmers wirkte. Bei der Kunstmalerei kommt neben den Bindemitteln auch noch die Beschaffenheit des Malgrundes in Betracht, der nicht nur entfärbend oder doch wenigstens mißfarbigmachend auf die Malerei einwirken, insbesondere aber auch das Rissigwerden und Abblättern der Malerei hervorbringen kann.

---

[1] Weitere Versuchsreihen veröffentlicht Zerr, Farben-Zeitung XIV, S. 1161 ff.

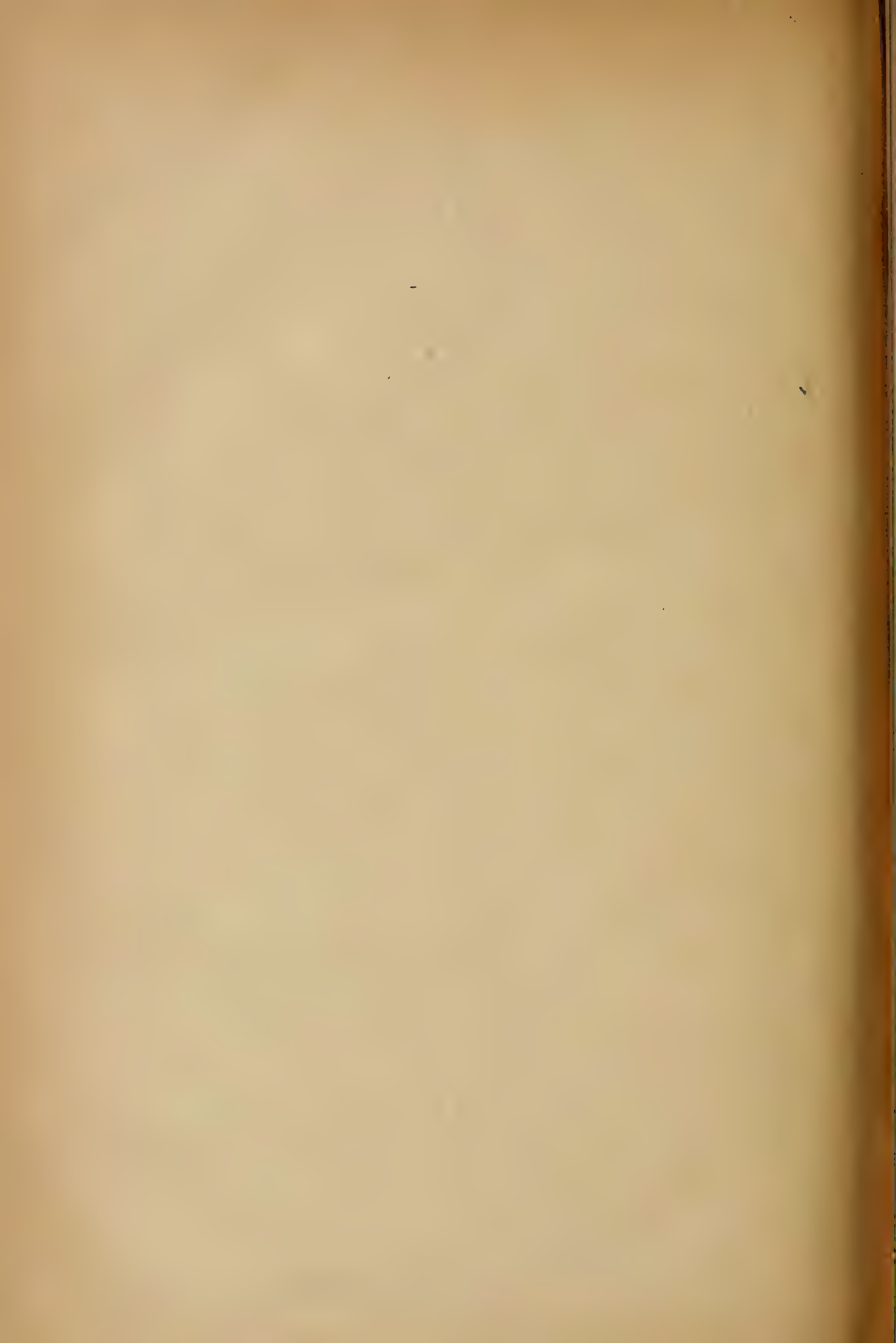


Tabelle I.

Tabelle der Atomgewichte nach den Feststellungen der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Name	Symbol des Atoms und Wertigkeitskoeffizient	Atomgewicht O = 16	Atomgewicht H = 1	Name	Symbol des Atoms und Wertigkeitskoeffizient	Atomgewicht O = 16	Atomgewicht H = 1
*Aluminium	Al $^{III, V}$	27,1	27,04	Molybdän	Mo $^{II, III, IV, VI}$	96,0	95,9
*Antimon	Sb $^{III, V}$	120,00	119,6	*Natrium	Na ^{I}	23,05	22,99
Argon	A	39,9		*Nickel	Ni $^{II, III, IV}$	58,7	58,6
*Arsen	As $^{III, V}$	75,0	74,9	*Phosphor	P $^{III, V}$	31,6	30,96
*Baryum	Ba $^{II, IV}$	137,4	136,86	Platin	Pt $^{II, IV, VI}$	194,8	194,34
Beryllium	Be ^{II}	9,10	9,08	*Quecksilber	Hg $^{I, II}$	203,0	199,8
*Blei	Pb $^{II, IV}$	206,9	206,39	Rhodium	Rh $^{II, IV, VI}$	103,0	104,1
*Bor	B $^{III, IV}$	11,0	10,9	Ruthenium	Ru $^{II, IV, VI, VIII}$	101,7	103,5
Brom	Br $^{I, III, V, VII}$	79,96	79,76	*Sauerstoff	O ^{II}	16,00	15,96
Caesium	Cs ^{I}	133,0	132,7	*Schwefel	S $^{II, IV, VI, VIII}$	32,06	31,98
*Calcium	Ca ^{II}	40,0	39,91	Selen	Se $^{II, IV, VI}$	79,1	78,87
Cer	Ce $^{III, IV}$	140,0	141,2	Silber	Ag ^{I}	107,93	107,66
*Chlor	Cl $^{I, III, V, VII}$	35,5	35,37	*Silicium	Si ^{IV}	28,4	28,00
*Chrom	Cr $^{III, IV, VI}$	52,1	52,45	*Stickstoff	N $^{III, V}$	14,04	14,01
*Eisen	Fe $^{II, III, IV, VI}$	56,0	55,88	Strontium	Sr ^{II}	87,6	87,3
Erbium	E ^{II}	166,0	166,00	Tantal	Ta ^{V}	183,0	182
Fluor	F ^{I}	19,0	19,06	Tellur	Te $^{II, IV, VI}$	127,0	126,7
Gallium	Ga ^{IV}	70,0	69,9	Thallium	Tl $^{I, III}$	204,1	203,7
Germanium	Ge ^{IV}	72,0		Thorium	Th ^{IV}	232,5	231,96
Gold	Au $^{I, III}$	197,2	196,2	Titan	Ti ^{IV}	48,0	50,25
Indium	In ^{III}	114,0	113,4	Uran	U $^{IV, VI}$	239,5	239,8
Jod	J $^{I, III, V, VII}$	126,85	126,54	Vanadin	V $^{III, V}$	51,2	51,1
*Kadmium	Cd ^{II}	112,4	111,7	*Wasserstoff	H ^{I}	1,01	1,00
*Kalium	K ^{I}	39,15	39,03	*Wismut	Bi $^{III, V}$	208,5	207,5
*Kobalt	Co $^{II, IV}$	59,0	58,6	Wolfram	W $^{IV, VI}$	184,0	183,6
*Kohlenstoff	C $^{II, IV}$	12,0	11,97	Ytterbium	Yt	173,0	172,6
*Kupfer	Cu $^{II, I}$	63,6	63,18	Yttrium	Y ^{IV}	89,0	89,6
Lithium !	Li ^{I}	7,03	7,01	*Zink	Zn ^{II}	65,4	64,88
*Magnesium	Mg ^{II}	24,36	23,94	*Zinn	Sn $^{II, IV}$	118,5	117,35
*Mangan	Mn $^{II, IV, VI, VII}$	55,00	54,8	irkonium	Zr ^{IV}	90,7	90,5

Tabelle II. Löslichkeits-Tabelle.

Name	Formel	Molekulargewicht	Löslichkeit in 100 Teilen kaltem Wasser	Löslichkeit in 100 Teilen heißem Wasser
Aluminiumchlorid	$Al_2Cl_6(+ 12 aq.)$	265,8	400	
Aluminiumhydroxyd (Tonerdehydrat)	$Al_2(OH)_6$	155,8	nicht löslich	nicht löslich
Aluminiumnitrat (salpetersaure Tonerde)	$Al_2(NO_3)_6 + 15 aq.$	694,7	zerfließlich	
Aluminiumphosphat (phosphorsaure Tonerde)	$Al_2(PO_4)_2$	244	nicht löslich	nicht löslich
Aluminiumsulfat (schwefelsaure Tonerde)	$Al_2(SO_4)_3 + 18 aq.$	664,8	85	1130
Ammoniak (Salmiakgeist)	NH_3	17	105	97 vol./100°
Ammoniakalaun	$Al_2(SO_4)_3(NH_4)_2SO_4 + 24 aq.$	904,4	9	422
Ammoniumchlorid (Salmiak)	NH_4Cl	53,38	33 T. bei 10°	73 T. bei 100°
Ammoniumkarbonat (kohlensaures Ammoniak, Hirschhornsalz)	norm. $(NH_4)_2CO_3 + aq.$	114	leicht löslich	leicht löslich
	prim. $(NH_4)_2HCO_3$	79	25	zersetzlich
Ammoniumphosphat (sek.)	$(NH_4)_2HPO_4$	132	25	leicht löslich
Ammoniumsulfat	$(NH_4)_2SO_4$	132	76	98
Antimonchlorür	$SbCl_3$	225,7	leicht lösl., v. zers.	zersetzlich
Antimonige Säure	$HSbO_2$	152,5	nicht löslich	nicht löslich
Antimonsäure	$HSbO_3$	168,5	wenig löslich	wenig löslich
Antimonsulfid	Sb_2S_5	399	nicht löslich	nicht löslich
Antimonsulfür (Grauspießglanz)	Sb_2S_3	335	nicht löslich	nicht löslich
Arsenigsäureanhydrid (Arsenik)	As_2O_3	198	4	9,5
Arsendisulfid (Realgar)	As_2S_2	214	nicht löslich	nicht löslich
Arsensulfür (Operment)	As_2S_3	245,2	nicht löslich	nicht löslich
Barymchlorid (Chlorbaryum)	$BaCl_2 + 2 aq.$	244	33,4 T. bei 10°	60 T. bei 100°
Baryumchromat (gelbes Ultramarin, Barytgelb)	$BaCrO_4$	253	sehr wenig löslich	sehr wenig löslich
Baryumkarbonat	$BaCO_3$	197	nicht löslich	nicht löslich
Baryumsulfat (Schwerspat, Blanc fixe)	$BaSO_4$	232,7	nicht löslich	nicht löslich
Baryumsulfid	BaS	169	zersetzlich	zersetzlich
Bleichlorid (Chlorblei)	$PbCl_2$	277	0,74	5
Bleichromat (Chromgelb)	$PbCrO_4$	323	nicht löslich	nicht löslich
Bleihydroxyd (Bleihydrat)	$Pb(OH)_2$	241	sehr wenig löslich	sehr wenig löslich

Bleikarbonat, basisches (Bleiweiß)	$2\ PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$	772,9	nicht löslich	nicht löslich
Bleikarbonat, neutrales	$PbCO_3$	266	nicht löslich	nicht löslich
Bleinitrat	$Pb(NO_3)_2$	330	48 T. bei 10°	139 T. bei 100°
Bleioxyd (Blei-, Silberglätte)	PbO	222,4	nicht löslich	nicht löslich
Bleiphosphat	$Pb_3\ (PO_4)_2$	808,8		
Bleisesquioxyd (Bleimennige)	Pb_2O_3	460,7	nicht löslich	nicht löslich
Bleisulfat, (Akschar) neutrales	$PbSO_4$	302	sehr wenig löslich	wenig löslich
Bleisulfat, basisches	$PbSO_4PbO$	524,7	sehr wenig löslich	sehr wenig löslich
Bleizucker (neutrales Bleiacetat, essigsaures Blei)	$Pb(C_2H_3O_2)_2$		leicht löslich	sehr leicht löslich
Borsäure	H_3BO_3	62	4	34
Calciumchlorid (Chlorcalcium)	$CaCl_2 + 6$ aq.	219	64 T. bei 10°	120 T. bei 100°
Calciumhydroxyd (Calciumhydrat)	$Ca(OH)_2$	74	0,14 T. bei 15°	0,075 T. bei 100°
Calciumcarbid	CaC_2	64	zersetzt sich	zersetzt sich
Calciumcarbonat (kohlensaurer Kalk, Kreide)	$CaCO_3$	100	sehr wenig löslich	sehr wenig löslich
Calciummetaphosphat	$Ca(PO_3)_2$	198	nicht löslich	nicht löslich
Calciumphosphat, primäres	$CaH_4(PO_4)_2 +$ aq.	252	zersetzlich	zersetzlich
Calciumphosphat, sekundäres	$CaHPO_4 + 2$ aq.	172	nicht löslich	nicht löslich
Calciumphosphat, tertiäres	$Ca_3(PO_4)_2$	310	nicht löslich	
Calciumsulfat (Gips, Leichtspat, Lenzin)	$CaSO_4 + 2$ aq.	172	0,2 T. bei 0°	0,21 T. bei 100°
Chlorkalk	$CaOCl_2$	127	wenig löslich	
Chlorwasserstoff (Salzsäure)	HCl	36,4	525 : 1 V.	
Chromhydroxyd	$Cr_2(OH)_6 + 4$ aq.	279	nicht löslich	nicht löslich
Chromchlorür	$CrCl_2$	123,2	löslich	löslich
Chromsulfat	$Cr_2(SO_4)_3 + 18$ aq.	717	löslich	löslich
Chromoxyd	Cr_2O_3	153	nicht löslich	nicht löslich
Eisenchlorid	Fe_2Cl_6	325	zerfließlich	
Eisenchlorür	$FeCl_2 + 4$ aq.	199	130	sehr löslich
Eisenhydroxyd	$Fe_2(OH)_6$	214	nicht löslich	nicht löslich
Eisenhydroxydul	$Fe(OH)_2$	90	nicht löslich	nicht löslich
Eisenoxyd (Hämatit)	Fe_2O_3	160	nicht löslich	nicht löslich
Eisenoxydsulfat	$Fe_2(SO_4)_3 + 9$ aq.	562	leicht löslich	zersetzlich
Eisenoxydul	FeO	72	nicht löslich	nicht löslich
Eisenoxydulsulfat (Eisenvitriol)	$FeSO_4 + 7$ aq.	278	60	333
Eisensulfür	FeS	88	nicht löslich	nicht löslich
Kadmiumchlorid	$CdCl_2 + 2$ aq.	219	140	150

Tabelle II. Löslichkeits-Tabelle. (Fortsetzung.)

Name	Formel	Molekulargewicht	Löslichkeit in 100 Teilen	
			kaltem Wasser	heißem Wasser
Kadmiumkarbonat	$CdCO_3$	172	nicht löslich	nicht löslich
Kadmiumnitrat	$Cd(NO_3)_2 + 4$ aq.	307,3	zerfließlich	
Kadmiumoxyd	CdO	128	nicht löslich	nicht löslich
Kadmiumsulfat	$CdSO_4 + 4$ aq.	280	95	sehr löslich
Kadmiumsulfid	CdS	144	nicht löslich	nicht löslich
Kaliumalaun	$K_2SO_4 + Al_2(SO_4)_3 + 24$ aq.	948	9,5	357
Kaliumbichromat	$K_2Cr_2O_7$	295	12,4 T. bei 20°	94
Kaliumchlorat (Bertholetsalz)	$KClO_3$	122,5	6,5	50
Kaliumchlorid (Chlorkalium)	KCl	74,5	32	57
Kaliumcarbonat (Pottasche)	$K_2CO_3 + 2$ aq.	174	sehr löslich	sehr löslich
Kaliumnitrat (Kalisalpeter)	KNO_3	101	25	200
Kaliumpermanganat	$KMnO_4$	158	6,5	sehr löslich
Kaliumsulfat	K_2SO_4	174	12,5	25
Kohlensäureanhydrid	CO_2	44		
Kupferacetat (Grünspan)	$Cu(C_2H_3O_2)_2 +$ aq.	199	1	20
Kupfercarbonat (Lasur, Bergblau, Bremerblau)	$2\,(CuCO_3) + Cu(OH)_2$	344	nicht löslich	nicht löslich
Kupfercarbonat (Malachit)	$CuCO_3 + Cu(OH)_2$	221	nicht löslich	nicht löslich
Kupfersulfat (Kupfervitriol)	$CuSO_4 + 5$ aq.	249,5	40	203
Magnesiumchlorid	$MgCl_2 + 6$ aq.	203,3	130	367
Magnesiumcarbonat	$MgCO_3$	84	nicht löslich	nicht löslich
Natriumacetat	$NaC_2H_3O_2 + 3$ aq.	136	33	200
Natriumalaun	$Al_2(SO_4)_3 + Na_2SO_4 + 24$ aq.	917	110	sehr löslich
Natriumaluminat (Tonerdenatron)	$Na_2Al_2O_4$	164	leicht löslich	leicht löslich
Natriumbichromat	$Na_2Cr_2O_7 + 2$ aq.	299	zerfließlich	
Natriumborat (Borax)	$Na_2B_4O_7 + 10$ aq.	382	6	200
Natriumchlorid (Kochsalz)	$NaCl$	58,5	35	38
Natriumchromat	$Na_2CrO_4 + 10$ aq.	342,5	leicht löslich	leicht löslich
Natriumhydrat (Ätznatron)	$NaOH$	40	60	210
Natriumhydrosulfid	$NaSH + 2$ aq.	57,1	zerfließlich	

Natriumcarbonat (Soda kalz.)	Na_2CO_3	106	7	45
Natriumcarbonat (Soda krist.)	Na_2CO_3 + 10 aq.	286	21	420
Natriumnitrat (Natronsalpeter)	$NaNO_3$	85	80	200
Natriumnitrit (Nitrit)	$NaNO_2$	69	sehr löslich	sehr löslich
Natriumphosphat, meta.	$NaPO_3$	102	nicht löslich	nicht löslich
Natriumphosphat, norm.	Na_3PO_4 + 12 aq.	380	20	leicht löslich
Natriumphosphat, prim.	NaH_2PO_4 + 4 aq.	191,7	löslich	
Natriumphosphat, pyro.	$Na_4P_2O_7$ + 10 aq.	446	10	93
Natriumphosphat, sek.	Na_2HPO_4 + 12 aq.	358	3	96
Natriumsilikat	Na_2SiO_3	122,5	löslich	löslich
Natriumsilikat (Wasserglas)	Na_2SiO_3	303,6	löslich	löslich
Natriumsulfat (Glaubersalz)	Na_2SO_4 + 10 aq.	322	5 T. b. 0°, 50 b. 15°	42,5
Natriumsulfid	Na_2S (+ 9 aq.)	240	löslich	löslich
Quecksilbersulfid (Zinnober)	HgS	232	nicht löslich	nicht löslich
Salpetersäure	HNO_3	63	∞	∞
Schwefelkohlenstoff	CS_2	76	0,2 T. bei 0°	1,4 : 10000 bei 50°
Schwefelsäure, konzentrierte	H_2SO_4	98	∞	∞
Schwefelsäure, rauchende	$H_2S_2O_7$	178	zersetzlich	zersetzlich
Schwefelwasserstoff	H_2S	34	1 : 1,37 V. 0°	3,23 V. 15°
Tannin (Gerbsäure, Digallussäure)	$C_{14}H_{10}O_9$	322	rein leicht löslich	rein leicht löslich
Wasser	H_2O	18		
Zinkacetat (essigsaures Zink)	$Zn(C_2H_3O_2)_2$ + 3 aq.	237	sehr löslich	sehr löslich
Zinkchlorid	$ZnCl_2$	136	300	sehr löslich
Zinkhydroxyd (-hydrat)	$Zn(OH)_2$	99	nicht löslich	nicht löslich[1]
Zinkcarbonat (kohlensaures Zink)	$ZnCO_3$ + 1 aq.	143	nicht löslich	nicht löslich
Zinkoxyd (Zinkweiß, Schneeweiß)	ZnO	81	sehr wenig löslich	
Zinksulfat (weißer Vitriol)	$ZnSO_4$ + 7 H_2O	287	135	655
Zinksulfid (enthalten i. d. Lithopone)	ZnS	97	nicht löslich	nicht löslich
Zinnchlorid	$SnCl_4$	260	leicht zers. in viel H_2O	leicht zers. in viel H_2O
Zinnchlorür (Zinnsalz)	$SnCl_2$ + 2 aq.	225	271	zers. m. viel Wasser

Tabelle III.

Volumgewicht von Natronlauge bei 15° C. (Lunge).

Spezifisches Gewicht	Grade Bé	Prozent NaOH	Spezifisches Gewicht	Grade Bé	Prozent NaOH
1,007	1	0,61	1,220	26	19,58
1,014	2	1,20	1,231	27	20,59
1,022	3	2,00	1,241	28	21,42
1,029	4	2,71	1,252	29	22,64
1,036	5	3,35	1,263	30	23,67
1,045	6	4,00	1,274	31	24,81
1,052	7	4,64	1,285	32	25,80
1,060	8	5,29	1,297	33	26,83
1,067	9	5,87	1,308	34	27,80
1,075	10	6,55	1,320	35	28,83
1,083	11	7,31	1,332	36	29,93
1,091	12	8,00	1,345	37	31,22
1,100	13	8,68	1,357	38	32,47
1,108	14	9,42	1,370	39	33,69
1,116	15	10,06	1,383	40	34,96
1,125	16	10,97	1,397	41	36,25
1,134	17	11,84	1,410	42	37,47
1,142	18	12,64	1,424	43	38,80
1,152	19	13,55	1,438	44	39,99
1,162	20	14,37	1,453	45	41,41
1,171	21	15,13	1,468	46	42,83
1,180	22	15,91	1,483	47	44,38
1,190	23	16,77	1,498	48	46,15
1,200	24	17,67	1,514	49	47,60
1,210	25	18,58	1,530	50	49,02

Anwendung der Tabelle III. Nehmen wir an, wir benötigten zur vollständigen Ausfällung einer bestimmten Menge Kupfervitriols 23 kg festes Ätznatron (NaOH), zur Verfügung stehe uns eine Lösung dieses Materials von unbekanntem Gehalte. Welche Menge dieser Lösung entspricht nun 23 kg festem Ätznatron? Angenommen, die Lösung zeige 33° Bé, so finden wir nach obiger Tabelle, daß eine Lösung Ätznatron von dieser Stärke in 100 Gewichtsteilen 26,83 Gewichtsteile festes Ätznatron enthält. Hieraus läßt sich berechnen, wieviel Kilogramm Lösung den fraglichen 23 kg festen Natrons entsprechen und zwar nach der Gleichung $26{,}8 : 100 = 23 : X$, wonach

$$X = \frac{23 \cdot 100}{26{,}8} = 85{,}8 \text{ kg Natronlauge.}$$

In Ermanglung eines Aräometers gelangen wir mit Hilfe des spezifischen Gewichts zu demselben Resultate. Zu diesem Zwecke füllen wir ein vorher genau tariertes Glaskölbchen, welches 100 ccm enthält, bis zur Marke mit der fraglichen Natronlauge und bestimmen das Gewicht der Lösung. Angenommen, die Flüssigkeit wiege nach Abzug der Tara 129,7 g, so ist das spezifische Gewicht der Lauge: 129,7, ge-

teilt durch die Anzahl der Kubikzentimeter, in unserem Falle also $\frac{129,7}{100} = 1,297$. In der Tabelle finden wir, daß eine Natronlauge von diesem spezifischen Gewicht in 100 Gewichtsteilen 26,83 Gewichtsteile festes Ätznatron enthält, was genau den oben angenommenen 33° Bé entspricht.

Tabelle IV.

Volumgewicht und Gehalt von Sodalösungen bei 15° (Lunge).

Spezifisches Gewicht	Grad Baumé	Gewichtsprozente	
		Soda kalziniert	Soda kristallisiert
1,007	1	0,67	1,807
1,014	2	1,33	3,587
1,022	3	2,09	5,637
1,029	4	2,76	7,444
1,036	5	3,43	9,251
1,045	6	4,29	11,570
1,052	7	4,94	13,323
1,060	8	5,71	15,400
1,067	9	6,37	17,180
1,075	10	7,12	19,203
1,083	11	7,88	21,252
1,091	12	8,62	23,248
1,100	13	9,43	25,432
1,108	14	10,19	27,482
1,116	15	10,95	29,532
1,125	16	11,81	31,851
1,134	17	12,61	34,009
1,142	18	13,16	35,493
1,152	19	14,24	38,405

Tabelle V.

Volumgewicht und Gehalt der Lösungen von Glaubersalz 19° C. (Schiff).

Spezif. Gewicht	Prozentgehalt		Spezif. Gewicht	Prozentgehalt		Spezif. Gewicht	Prozentgehalt	
	Glaubersalz kalzin.	Glaubersalz kristall.		Glaubersalz kalzin.	Glaubersalz kristall.		Glaubersalz kalzin.	Glaubersalz kristall.
1,0040	0,441	1	1,0439	4,851	11	1,0849	9,261	21
1,0079	0,881	2	1,0479	5,292	12	1,0890	9,702	22
1,0118	1,323	3	1,0520	5,673	13	1,0931	10,143	23
1,0158	1,764	4	1,0560	6,174	14	1,0973	10,584	24
1,0198	2,205	5	1,0601	6,615	15	1,1015	11,025	25
1,0238	2,646	6	1,0642	7,056	16	1,1057	11,466	26
1,0278	3,087	7	1,0683	7,497	17	1,1100	11,907	27
1,0318	3,528	8	1,0725	7,938	18	1,1142	12,348	28
1,0358	3,969	9	1,0766	8,379	19	1,1184	12,789	29
1,0398	4,410	10	1,0807	8,820	20	1,1236	13,220	30

Tabelle VI.

Volumgewicht und Gehalt der Lösungen von schwefelsaurer Tonerde bei 15° C.

Vol. Gewicht	Prozent $Al_2(SO_4)_3$	Vol. Gewicht	Prozent $Al_2(SO_4)_3$	Vol. Gewicht	Prozent $Al_2(SO_4)_3$	Vol. Gewicht	Prozent $Al_2(SO_4)_3$
1,0170	1	1,0870	8	1,1574	15	1,2274	22
1,0270	2	1,0968	9	1,1668	16	1,2375	23
1,0370	3	1,1071	10	1,1770	17	1,2473	24
1,0470	4	1,1171	11	1,1876	18	1,2573	25
1,0569	5	1,1270	12	1,1971	19		
1,0670	6	1,1369	13	1,2074	20		
1,0768	7	1,1467	14	1,2168	21		

Tabelle VII.

Volumgewicht und Gehalt der Zinksulfatlösungen bei 15° C. (Gerlach).

Volumgewicht	Prozent $ZnSO_4$	Proz. $ZnSO_4 + 7\ H_2O$	Volumgewicht	Prozent $ZnSO_4$	Proz. $ZnSO_4 + H_2O$
1,0288	2,805	5	1,2315	19,637	35
1,0593	5,611	10	1,2709	22,443	40
1,0905	8,416	15	1,3100	25,248	45
1,1236	11,220	20	1,3532	28,054	50
1,1574	14,027	25	1,3986	30,859	55
1,1933	16,832	30	1,4451	33,664	60

Tabelle VIII.

Volumgewicht und Gehalt der Chlorzinklösungen bei 19,5° C.

Volumgewicht	Prozent $ZnCl_2$	Volumgewicht	Prozent $ZnCl_2$
1,045	5	1,352	35
1,091	10	1,420	40
1,137	15	1,488	45
1,186	20	1,566	50
1,238	25	1,650	55
1,291	30	1,740	60

Tabelle IX.

Volumgewicht und Gehalt von Kupfervitriollösungen bei 17° C.

Volumgewicht	Prozent $CuSO_4$ 5 aq.	Volumgewicht	Prozent $CuSO_4$ 5 aq.
1,0126	2	1,0933	14
1,0254	4	1,1063	16
1,0384	6	1,1208	18
1,0516	8	1,1354	20
1,0649	10	1,1501	22
1,0785	12	1,1659	24

Tabelle X.

Volumgewicht und Gehalt von Eisenvitriollösungen bei 15° C.

Volumgewicht	Prozent $FeSO_4$ + 7 aq.	Volumgewicht	Prozent $FeSO_4$ + 7 aq.	Volumgewicht	Prozent $FeSO_4$ + 7 aq.	Volumgewicht	Prozent $FeSO_4$ + 7 aq.
1,011	2	1,043	8	1,082	15	1,174	30
1,021	4	1,054	10	1,112	20	1,206	35
1,032	6	1,065	12	1,143	25	1,239	40

Tabelle XI.

Volumgewicht und Gehalt von $BaCl_2$-Lösungen bei 21,5° C.

Volumgewicht	Prozent $BaCl_2 + 2 H_2O$	Volumgewicht	Prozent $BaCl_2 + 2 H_2O$
1,0073	1	1,1302	16
1,0147	2	1,1394	17
1,0222	3	1,1488	18
1,0298	4	1,1584	19
1,0374	5	1,1683	20
1,0452	6	1,1783	21
1,0530	7	1,1884	22
1,0610	8	1,1986	23
1,0692	9	1,2090	24
1,0776	10	1,2197	25
1,0861	11	1,2304	26
1,0947	12	1,2413	27
1,1034	13	1,2523	28
1,1122	14	1,2636	29
1,1211	15	1,2750	30

Tabelle XII.

Volumgewicht und Gehalt von Bleizuckerlösungen bei 20° C. (F. Salomon).

g in 100 ccm	Volumgewicht	g in 100 ccm	Volumgewicht	g in 100 ccm	Volumgewicht	g in 100 ccm	Volumgewicht
1	1,0062	14	1,0870	27	1,1663	40	1,2440
2	1,0124	15	1,0932	28	1,1723	41	1,2499
3	1,0186	16	1,0994	29	1,1783	42	1,2558
4	1,0248	17	1,1056	30	1,1844	43	1,2617
5	1,0311	18	1,1118	31	1,1903	44	1,2676
6	1,0373	19	1,1180	32	1,1963	45	1,2735
7	1,0435	20	1,1242	33	1,2022	46	1,2794
8	1,0497	21	1,1302	34	1,2082	47	1,2853
9	1,0559	22	1,1362	35	1,2142	48	1,2912
10	1,0622	23	1,1422	36	1,2201	49	1,2971
11	1,0684	24	1,1482	37	1,2261	50	1,3030
12	1,0746	25	1,1543	38	1,2320		
13	1,0808	26	1,1603	39	1,2380		

Tabelle XIII.

Volumgewicht von Salzsäure (Lunge & Marchlewsky).

Volumgew. bei $\frac{15^0}{4^0}$ (luftl. Rm.)	Grad Bé	100 Gewtl. enthalten bei chem. reiner Säure		1 Liter enthält kg	
		Prozent HCl	20gräd. Säure Prozent	HCl	Säure von 20° Bé
1,000	0,0	0,16	0,49	0,0016	0,0049
1,005	0,7	1,15	3,58	0,012	0,036
1,010	1,4	2,14	6,66	0,022	0,067
1,015	2,1	3,12	9,71	0,032	0,099
1,020	2,7	4,13	12,86	0,042	0,131
1,025	3,4	5,15	16,04	0,053	0,164
1,030	4,1	6,15	19,16	0,064	0,197
1,035	4,7	7,15	22,27	0,074	0,231
1,040	5,4	8,16	25,42	0,085	0,264
1,045	6,0	9,16	28,53	0,096	0,298
1,050	6,7	10,17	31,68	0,107	0,333
1,055	7,4	11,18	34,82	0.118	0,367
1,060	8,0	12,19	37,97	0,129	0,403
1,065	8,7	13,19	41,09	0,141	0,438
1,070	9,4	14,17	44,14	0,152	0,472
1,075	10,0	15,16	47,22	0,163	0,508
1,080	10,6	16,15	50,31	0,174	0,543
1,085	11,2	17,13	53,36	0,186	0,579
1,090	11,9	18,11	56,41	0,197	0,615
1,095	12,4	19,06	59,37	0,209	0,650
1,100	13,0	20,01	62,33	0,220	0,686
1,105	13,6	20,97	65,32	0,232	0,722
1,110	14,2	21,92	68,28	0,243	0,758
1,115	14,9	22,86	71,21	0,255	0,794
1,120	15,4	23,82	74,20	0,267	0,831
1,125	16,0	24,78	77,19	0,278	0,868
1,130	16,5	25,75	80,21	0,291	0,906
1,135	17,1	26,70	83,18	0,303	0,944
1,140	17,7	27,66	86,17	0,315	0,982
1,142	18,0	28,14	87,66	0,322	1,002
1,145	18,3	28,61	89,13	0,328	1,021
1,150	18,8	29,57	92,11	0,340	1,059
1,152	19,0	29,95	93,30	0,345	1,075
1,155	19,3	30,55	95,17	0,353	1,099
1,160	19,8	31,52	98,19	0,366	1,139
1,1627	20,0	32,10	100,00	0,373	1,163
1,165	20,3	32,49	101,21	0,379	1,179
1,170	20,9	33,46	104,24	0,392	1,220
1,171	21,0	33,65	104,82	0,394	1,227
1,175	21,4	34,42	107,22	0,404	1,260
1,180	22,0	35,39	110,24	0,418	1,301
1,185	22,5	36,31	113,11	0,430	1,340
1,190	23,0	37,23	115,98	0,443	1,380
1,195	23,5	38,16	118,87	0,456	1,421
1,200	24,0	39,11	121,84	0,469	1,462

Tabelle XIV.

Volumgewicht von Salpetersäure bei 15° C.

Volumgewicht	Grad Bé	100 Teile enthalten g HNO_3	Volumgewicht	Grad Bé	100 Teile enthalten g HNO_3
1,007	1	1,5	1,231	27	37,0
1,014	2	2,6	1,242	28	38,6
1,022	3	4,0	1,252	29	40,2
1,029	4	5,1	1,261	30	41,5
1,036	5	6,3	1,275	31	43,5
1,044	6	7,6	1,286	32	45,0
1,052	7	9,0	1,298	33	47,1
1,060	8	10,2	1,309	34	48,6
1,067	9	11,4	1,321	35	50,7
1,075	10	12,7	1,334	36	52,9
1,083	11	14,0	1,346	37	55,0
1,091	12	15,3	1,359	38	57,3
1,100	13	16,8	1,372	39	95,6
1,108	14	18,0	1,384	40	61,7
1,116	15	19,4	1,398	41	64,5
1,125	16	20,8	1,412	42	67,5
1,134	17	22,2	1,426	43	70,6
1,143	18	23,6	1,440	44	74,4
1,152	19	24,9	1,454	45	78,4
1,161	20	26,3	1,470	46	83,0
1,171	21	27,8	1,485	47	87,1
1,180	22	29,2	1,501	48	92,6
1,190	23	30,7	1,516	49	96,0
1,199	24	32,1	1,524	49,5	98,0
1,210	25	33,8	1,530	49,9	100,0
1,221	26	35,5			

Tabelle XV.

Volumgewicht von Schwefelsäure bei 15° C.

Vol.-Gew.	Grad Bé	100 Gewichtstle. entspr. bei chem. reiner Säure Prozent H_2SO_4	1 Liter enthält bei chemisch reiner Säure kg H_2SO_4	Vol.-Gew.	Grad Bé	100 Gewichtstle. entspr. bei chem. reiner Säure Prozent H_2SO_4	1 Liter enthält bei chemisch reiner Säure kg H_2SO_4
1,01	1,4	1,57	0,016	1,47	46,1	56,90	0,837
1,02	2,7	3,03	0,031	1,48	46,8	57,83	0,856
1,03	4,1	4,49	0,046	1,49	47,4	58,74	0,876
1,04	5,4	5,96	0,062	1,50	48,1	59,70	0,896
1,05	6,7	7,37	0,077	1,51	48,7	60,65	0,916
1,06	8,0	8,77	0,093	1,52	49,4	61,59	0,936
1,07	9,4	10,19	0,109	1,53	50,0	62,53	0,957
1,08	10,6	11,60	0,125	1,54	50,6	63,43	0,977
1,09	11,9	12,99	0,142	1,55	51,2	64,26	0,996
1,10	13,0	14,35	0,158	1,56	51,8	65,08	1,015
1,11	14,2	15,71	0,175	1,57	52,4	65,90	1,025
1,12	15,4	17,01	0,191	1,58	53,0	66,71	1,054
1,13	16,5	18,31	0,207	1,59	53,6	67,59	1,075

Vol.-Gew.	Grad Bé	100 Gewichtstle. entspr. bei chem. reiner Säure Prozent H_2SO_4	1 Liter enthält bei chemisch reiner Säure kg H_2SO_4	Vol.-Gew.	Grad Bé	100 Gewichtstle. entspr. bei chem. reiner Säure Prozent H_2SO_4	1 Liter enthält bei chemisch reiner Säure kg H_2SO_4
1,14	17,7	19,61	0,223	1,60	54,1	68,51	1,096
1,15	18,8	20,91	0,239	1,61	54,7	69,43	1,118
1,16	19,8	22,19	0,257	1,62	55,2	70,32	1,139
1,17	20,9	23,47	0,275	1,63	55,8	71,16	1,160
1,18	22,0	24,76	0,292	1,64	56,3	71,99	1,181
1,19	23,0	26,04	0,310	1,65	56,9	72,82	1,202
1,20	24,0	27,32	0,328	1,66	57,4	73,64	1,222
1,21	25,0	28,58	0,346	1,67	57,9	74,51	1,244
1,22	26,0	29,84	0,364	1,68	58,4	75,42	1,267
1,23	26,9	31,11	0,382	1,69	58,9	76,30	1,289
1,24	27,9	32,28	0,400	1,70	59,5	77,17	1,312
1,25	28,8	33,43	0,418	1,71	60,0	78,04	1,334
1,26	29,7	34,57	0,435	1,72	60,4	78,92	1,357
1,27	30,6	35,71	0,454	1,73	60,9	79,80	1,381
1,28	31,5	36,87	0,472	1,74	61,4	80,68	1,404
1,29	32,4	38,03	0,490	1,75	61,8	81,56	1,427
1,30	33,3	39,19	0,510	1,76	62,3	82,44	1,451
1,31	34,2	40,35	0,529	1,77	62,8	83,32	1,475
1,32	35,0	41,50	0,548	1,78	63,2	84,50	1,504
1,33	35,8	42,66	0,567	1,79	63,7	85,70	1,534
1,34	36,6	43,74	0,586	1,80	64,2	86,90	1,564
1,35	37,4	44,82	0,605	1,81	64,6	88,30	1,598
1,36	38,2	45,88	0,624	1,82	65,0	90,05	1,639
1,37	39,0	49,94	0,643	1,822	65,1	90,40	1,647
1,38	39,8	48,00	0,662	1,824	65,2	90,80	1,656
1,39	40,5	49,06	0,682	1,826	65,3	91,25	1,666
1,40	41,2	50,11	0,702	1,828	65,4	91,70	1,676
1,41	42,0	51,15	0,721	1,831	65,5	92,30	1,690
1,42	42,7	52,15	0,740	1,833	65,6	92,75	1,700
1,43	43,4	53,11	0,759	1,835	65,7	93,43	1,713
1,44	44,1	54,07	0,779	1,838	65,8	94,60	1,739
1,45	44,8	55,03	0,798	1,840	65,9	95,60	1,759
1,46	45,4	55,97	0,817				

Tabelle XVI.

Volumgewicht von Eisenchlorid (Franz).

Vol.-Gewicht	Prozent Fe_2Cl_6	Vol.-Gewicht	Prozent Fe_2Cl_6	Vol.-Gewicht	Prozent Fe_2Cl_6
1,015	2	1,175	22	1,387	42
1,029	4	1,195	24	1,412	44
1,044	6	1,216	26	1,437	46
1,059	8	1,237	28	1,462	48
1,073	10	1,257	30	1,487	50
1,089	12	1,278	32	1,515	52
1,105	14	1,299	34	1,544	54
1,122	16	1,320	36	1,573	56
1,138	18	1,341	38	1,602	58
1,154	20	1,362	40	1,632	60

Anwendung der Tabellen über Säuren.

Gesetzt, es seien 10 kg Schwefelsäure 66° Bé zu verwenden, vorhanden ist eine Säure von 52° Bé. Wieviel Kilogramm der letzteren ersetzen die erforderlichen 10 kg Schwefelsäure von 66° Bé?

Wir finden in Tabelle XV, daß 10 kg Schwefelsäure 66° Bé (65,9) 9,56 kg reiner Säure enthalten. Anderseits würden 10 kg Schwefelsäure von 52° Bé nach unserer Tabelle 6,508 kg reiner Schwefelsäure gleichkommen, wir müßten also, um auf obige 9,560 kg zu gelangen, in dem Verhältnis mehr nehmen, in welchem diese beiden Zahlen zueinander stehen: 6,508 : 9,560 = 10 : x, woraus $x = \frac{9{,}56 \cdot 10}{6{,}508} = \frac{9560}{651}$ = 14,5 kg H_2SO_4 52°.

Sachregister.

A.

B.

C. (siehe auch K.)

D.

E.

F.

G.

J.

K.

L.

M.

O.

P.

Q.

R.

S.

T.

U.


Bleiweiß-, Lithopone-, chemische u. Farbenfabriken
arbeiten rationell bei Verwendung unserer bewährten
Trommelmühlen, Probiermühlen
Kollergänge und Mischtrommeln
Illustrierte Preislisten gratis
J. Rohrbach
G. m. b. H.
Katzhütte
Thüringen

